This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

X-QD
H698

$B 31 338

YC 17705

PB

DIE

# LAGERUNG DER ATOME

IM

# RAUME

VON

DR. J. H. VAN 'T HOFF.

Nach

des Verfassers Broschüre „La chimie dans l'espace"

deutsch bearbeitet

von

DR. F. HERRMANN,
Assistenten am landwirthschaftlichen Institute der Universität zu Heidelberg.

---

Nebst einem Vorwort

von

DR. JOHANNES WISLICENUS,
Professor der Chemie an der Universität
zu Würzburg.

---

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

---

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1877.

# ANKÜNDIGUNG.

Diese Schrift ist eine freie Bearbeitung der von J. H. van 't Hoff verfassten im Jahre 1875 erschienenen Broschüre „La chimie dans l'espace".

Sie soll den Nachweis liefern, dass die Verbindungen eines Kohlenstoffatomes mit vier verschiedenen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen je zwei Fälle räumlicher Isomerie bieten müssen. Hieran schliesst sich die Begründung der Analogie, welche zwischen der Circularpolarisation fester Krystalle und der sogenannten optischen Activität von Kohlenstoffverbindungen in Lösung besteht. Die Schrift ist somit als ein werthvoller Beitrag zur Moleculartheorie zu betrachten.

Braunschweig, im Februar 1877.

**Friedrich Vieweg und Sohn.**

DIE

# LAGERUNG DER ATOME

IM

# RAUME.

DIE

# LAGERUNG DER ATOME

IM

# RAUME

VON

DR. J. H. VAN 'T HOFF.

Nach

des Verfassers Broschüre „La chimie dans l'espace"

deutsch bearbeitet

von

DR. F. HERRMANN,
Assistenten am landwirthschaftlichen Institute der Universität zu Heidelberg.

---

Nebst einem Vorwort

von

DR. JOHANNES WISLICENUS,
Professor der Chemie an der Universität
zu Würzburg.

---

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

---

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1877.

Das Recht der Uebersetzung in fremden Sprachen ist vorbehalten.

X-QD
H698

# VORWORT DES ÜBERSETZERS.

Das vorliegende Schriftchen ist eine freie Bearbeitung der von J. H. van 't Hoff verfassten und bei P. M. Bazendijk in Rotterdam 1875 erschienenen Broschüre „La chimie dans l'espace". Die anfänglich beabsichtigte Uebersetzung dieser Broschüre gestaltete sich nach und nach durch verschiedene Abweichungen vom Original zu der vorliegenden Bearbeitung, welche zwar den wesentlichen Inhalt des Originals wiederzugeben sich bestrebt, jedoch von dem ursprünglichen Wortlaute nur Weniges noch beibehalten hat. Die erwähnten Abweichungen sind von zweierlei Art, einestheils Auslassungen, anderntheils Zusätze, so dass das Ganze trotz einem in mancher Hinsicht bereicherten Inhalt an Umfang das Original wenig übertreffen wird. Weggelassen sind in der Bearbeitung alle Speculationen, welche sich auf Körper mit geschlossener Kohlenstoffkette (aromatische Verbindungen) beziehen, sowie eine Reihe von sehr eingehenden und geistreichen Betrachtungen über die Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffatomes. Erstere erschienen mir nicht fest genug begründet und von den letzteren glaube ich, dass sie von der Verfolgung des vorgesteckten Zieles etwas zu weit

M342447

abschweifen. Die Zusätze bestehen in einer ausführlicheren und etwas präciseren Darstellung der formellen Entwickelung der Hypothese, sowie in einer ausführlicheren Herleitung der Analogie, welche zwischen den circularpolarisirenden Krystallen und der mit optischer Activität begabten Kohlenstoffverbindungen besteht.

Ausserdem ist die Einrichtung getroffen bei Vorbringung von Thatsachen auf die betreffende Originalliteratur zu verweisen, während von einer Discussion der angeführten Arbeiten abgesehen wurde im Hinblick auf die engen Grenzen, welche dem vorliegenden Schriftchen gesteckt sind, das seinen ursprünglichen Charakter als Broschüre durchaus bewahren soll. Ein am Schluss hinzugefügter Anhang enthält die Beschreibung der zur Anschaulichkeit erforderlichen Modelle, welche nach den im Texte beigefügten Grundrissen wohl leicht construirt werden können. Herrn Dr. van 't Hoff spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus, nicht nur für die grosse Zuvorkommenheit, mit welcher er alle von mir getroffenen Veränderungen billigte, sondern auch für das zahlreiche mir zur Verfügung gestellte Material, welches theils in Berichtigungen der Originalschrift, theils in höchst werthvollen Zusätzen bestand, so dass in der That der Inhalt dieser Bearbeitung gegenüber dem des Originals eine Bereicherung erfahren konnte.

**F. Herrmann.**

Die Zeit liegt nicht weit hinter uns, in welcher von Seiten der Vertreter vorgeschrittenster theoretisch-chemischer Anschauungen wiederholt lauter Protest gegen den Gedanken erhoben wurde, als könne die Chemie jemals dazu schreiten wollen, zur Erklärung der Eigenschaften einer Verbindung die räumliche Lagerung der Atome im Molecül heranzuziehen. Veranlasst wurden diese Verwahrungen durch mehrseitiges hartnäckiges Missverstehen des Ideeninhaltes der sogenannten Structurchemie, — ihre Berechtigung trugen sie in dem damaligen Zustande des empirischen Erkenntnissmateriales und der das Interesse der Forschung vornehmlich in Anspruch nehmenden Fragen.

Dass die ein Molecül zusammensetzenden Elementaratome — sofern solche überhaupt anzunehmen sind — in irgend welcher Weise räumlich geordnet sein müssen, dass die gleichen Elementaratome bei gleicher Reihenfolge ihrer gegenseitigen Bindung in complicirteren Molecülen räumlich noch immer ver-

schiedenartig gruppirt sein können und dass damit möglicherweise Veranlassung zu geringen Abweichungen in den Eigenschaften structuridentischer Molecüle gegeben sein kann, lag schon damals dem speculativen Denken nahe, ja es gab vereinzelte Thatsachen, welche bereits in dieser Richtung vorgehende Erklärungsversuche herausforderten. Freilich wurden solche Gedanken entweder gar nicht oder nur sehr schüchtern und unbestimmt geäussert.

Indessen gingen die den heutigen Standpunkt der chemischen Wissenschaft vorwiegend charakterisirenden Untersuchungen isomerer organischer Verbindungen ihren naturgemässen Weg weiter und führten zu unumstösslichen Thatsachen, für deren Verständniss die Structurtheorie durchaus nicht mehr ausreichte. Ich selbst sah mich bei meiner Arbeit über die Paramilchsäure genöthigt den Satz auszusprechen, dass die Thatsachen dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Molecüle von gleicher Structurformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und damit offen für die Berechtigung der Chemie einzutreten, geometrische Anschauungen in die Lehre von der Constitution der Verbindungsmolecüle hereinzuziehen.

Das Verdienst, diesen Schritt in ganz bestimmter und höchst glücklicher Weise gethan zu haben, gebührt van 't Hoff. Die Fundamentalidee seiner Theorie liegt in dem Nachweise, dass die Verbindungen eines Kohlenstoffatomes mit vier verschie-

denen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen je zwei Fälle räumlicher Isomerie bieten müssen. So frappant dieser Gedanke beim Durchlesen des van 't Hoff'schen Schriftchens „La chimie dans l'espace" wirkte, so fesselnd war für mich seine weitere mathematische Entwickelung und die Anwendung auf die immer zahlreicher werdenden Fälle der von mir als „geometrische" bezeichneten Isomerien und auf die optisch activen organischen Substanzen.

Mag es auch sein, dass die Ausführungen van 't Hoff's theilweise über das gegenwärtige Bedürfniss hinausgehen, dass sich einzelne ihrer speciellen Anwendungen später nicht vollständig bestätigen mögen: einen wirklichen und wichtigen Schritt vorwärts hat die Theorie der Kohlenstoffverbindungen damit gethan und dieser Schritt ist ein organischer und innerlich nothwendiger. Er entwickelt die bisher best begründeten Anschauungen in logisch consequenter Weise und dient ihnen zur Stütze, indem er sie auf thatsächlich beobachtete Fälle ausdehnt, welche jenseits ihrer Grenze zu liegen schienen.

Obgleich Dr. van 't Hoff sein Schriftchen mehreren, den betreffenden Fragen näher stehenden Forschern übersendete, so ist der Inhalt desselben doch weit weniger bekannt geworden als es die vorgetragenen Ideen verdienen. Es erscheint daher als ein zeitgemässes Unternehmen, durch eine deutsche Ausgabe für die weitere Verbreitung derselben Sorge zu tragen. Herr Dr. Felix Herrmann, welcher mit Ver-

ständniss, lebhaftestem Interesse und selbstständigem Urtheile die van 't Hoff'sche Broschüre durchgearbeitet hatte, übernahm es gern, sich dieser Aufgabe zu unterziehen und lieferte mit Zustimmung des Herrn Verfassers und zum Theil direct von demselben unterstützt, die hiermit den deutschen Chemikern vorgelegte Bearbeitung, welche vor der ursprünglichen Ausgabe einige nicht unwesentliche Vorzüge voraus hat.

Dass die van 't Hoff'sche Theorie und dieses Schriftchen an sich meiner empfehlenden Worte nicht bedürfen, davon bin ich fest überzeugt. Wenn ich sie trotzdem gern gab, so beabsichtigte ich damit zumeist dem Wunsche van 't Hoff's nach einer Discussion und Beurtheilung seiner Theorie meinerseits öffentlich gerecht zu werden.

Würzburg, im October 1876.

Johannes Wislicenus.

# INHALT.

Seite

Erster Abschnitt.

Formelle Entwickelung der Hypothese . . . . . 1

Zweiter Abschnitt.

Anwendung der gefundenen Resultate zur Erklärung verschiedener Fälle von Isomerie . . . . . 19

Dritter Abschnitt.

Anwendung der Hypothese zur Erklärung der optischen Activität von Kohlenstoffverbindungen . . . . . 25

Anhang . . . . . 46

## Erster Abschnitt.

# Formelle Entwickelung der Hypothese.

**Das chemische Molecül ein stabiles System von materiellen Punkten. Unzulänglichkeit der modernen chemischen Formeln. Räumliche Anordnung von vier an ein Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen. Möglichkeit von verschiedener Anordnung im Falle die vier Gruppen von einander verschieden sind. Das asymmetrische Kohlenstoffatom. Combinationen mit zwei oder mehreren in einfacher gegenseitiger Bindung stehenden Kohlenstoffatomen. Entwickelung der Formel $N_1 = 2^n$. Symmetrische Formeln. Entwickelung der Formel $N_2 = 2^{p-1}(2^p + 1)$. Combinationen mit doppelter gegenseitiger Bindung von Kohlenstoffatomen. Combinationen mit dreifacher gegenseitiger Bindung von Kohlenstoffatomen. Nichtanwendbarkeit der Hypothese auf Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette. Ableitung der Formtetraëder.**

Die moderne chemische Theorie hat zwei schwache Punkte. Sie spricht sich weder über die relative Stellung, welche die Atome im Molecüle einnehmen, noch über deren Bewegungsart aus.

Aus diesem Grunde herrscht noch Zweifel über alle Fragen der chemischen Statik und Dynamik. Der gewöhnliche Entwickelungsgang einer Hypothese, welche sich mit der Lösung derartiger Probleme beschäftigt, gebietet zuvörderst in der erstgenannten Richtung zu arbeiten.

Man könnte nun einwerfen, dass eine jede Bewegung die Form eines Systemes materieller Punkte, dessen statische Verhältnisse man eben festgestellt hat, ändern muss. Die intramolecularen Bewegungen aber müssen periodische sein, wenn anders die veränderlichen physikalischen Eigenschaften eines Molecüles eine Function der Atombewegung sind. Denn man könnte die Stetigkeit dieser Eigenschaften unter gleichen äusseren Verhältnissen nicht zugestehen, ohne die Annahme der Periodicität der Ursache.

In jedem Falle wird es also möglich sein, die relative Stellung der Atome im Molecül in einer Phase ihrer Bewegung sich vorzustellen.

Das Resultat einer solchen Betrachtungsweise ist begreiflich ein unvollständiges. Wenn wir als Möglichkeiten der Isomerie bei einer chemischen Formel die möglichen Fälle verschiedener relativer Stellung der Atome im Molecül bezeichnen, so könnte ein sehr kleiner Unterschied in dieser Stellung, welcher z. B. einer Aenderung der Vibrationsgeschwindigkeit beim Durchgang durch dieselbe Phase zuzuschreiben wäre, Veranlassung zu einem Fall von Isomerie geben, der durch eine statische Formel nicht darstellbar ist. Indessen lässt die vorliegende Hypothese diejenigen Fälle von Isomerie, welche als ein Resultat der intramolecularen Bewegung betrachtet werden können, ausser Acht; sie deutet also ein Minimum, nicht ein Maximum der Anzahl von möglichen Isomeriefällen an.

Eine einfache Ueberlegung lässt die Unzulänglichkeit unserer modernen sogenannten Structurformeln einsehen. Diese stellen das Molecül, welches doch drei Dimensionen besitzt, in der Ebene dar. Der Widerspruch mit den Thatsachen, in welchen man geräth, wenn man die Atome als in einer Ebene gelegen betrachtet, liegt auf der Hand. Es erscheint deshalb eine Reform der herrschenden Ansichten, zunächst für das am gründlichsten durchforschte Gebiet der Chemie, für die Kohlenstoffverbindungen wünschenswerth.

Bei der einfachsten graphischen Wiedergabe einer Formel, welche die vier Affinitäten eines jeden Kohlenstoffatomes dar-

stellt in zwei in einer Ebene gelegenen zu einander senkrechten Richtungen, in deren Durchschnittspunkt das Kohlenstoffatom sich befindet, seien $R^1, R^2$ u. s. w. einwerthige mit dem Kohlenstoffatom verbundene Elementaratome oder Gruppen. Alsdann wird eine Verbindung der allgemeinen Formel $C(R^1)_4$ dargestellt

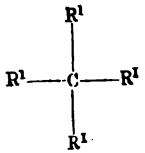
Fig. 1. 

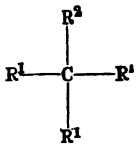
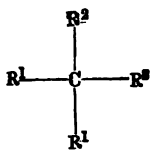
Fig. 2. 

Fig. 3. 

durch Fig. 1, wobei unter der Voraussetzung der Gleichwerthigkeit der Bindungen eine Verschiedenheit in der gegenseitigen Anordnung der Gruppen nicht möglich ist. Das Gleiche ist der Fall bei Verbindungen der Formel $C(R^1)_3R^2$ (Fig. 2). Allein die Formeln $C(R^1)_2(R^2)_2$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ erlauben jede zwei verschiedene Anordnungen der sättigenden Gruppen: Fig. 3

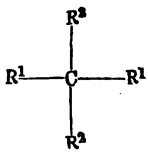
Fig. 4. 

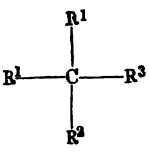
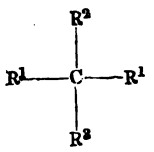
Fig. 5. 

Fig. 6. 

und 4, Fig. 5 und 6, welche Bilder von Isomeren sind, während man für die Formel $CR^1R^2R^3R^4$ drei Symbole construiren kann:

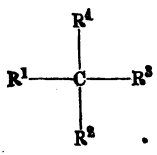
Fig. 7. 

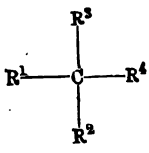
Fig. 8. 

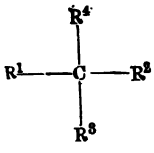
Fig. 9. 

Fig. 7, 8 und 9. Durch keine Thatsache aber wird das Vorhandensein so vieler Isomerien bestätigt.

Es ist ferner augenscheinlich, dass in der Formel $C(R^1)_3R^2$, dargestellt in Fig. 10, die Gruppe $R^1_{(b)}$ einen anderen Charakter

haben muss, als die mit $R^1_{(a)}$ bezeichneten Gruppen, das heisst: in einer Verbindung der Formel $C(R^1)_3R^2$, wie z. B. im Methylchlorid, müsste das eine der drei Wasserstoffatome einen Specialcharakter besitzen. Dieses Ergebniss aber wird durch keine Thatsache gerechtfertigt.

Alle diese Schwierigkeiten schwinden, wenn man sich die vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes gegen die Ecken eines Tetraëders gerichtet denkt, dessen Centrum von dem Kohlenstoffatom selbst eingenommen wird. Alsdann ist das Bestehen von Isomeren für Verbindungen der Formeln $C(R^1)_4$, $C(R^1)_3R^2$, $C(R^1)_2(R^2)_2$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ nicht einzusehen, da in diesen Fällen eine Verschiedenheit der relativen Stellung der einzelnen Gruppen sich nicht denken lässt.

Einzig für den Fall, dass mit einem Kohlenstoffatom vier von einander verschiedene einwerthige Gruppen verbunden sind, lässt sich ein Fall von Isomerie voraussehen, wie dies die Verschiedenheit der Figuren 11 und 12 beweist. Denkt man

Fig. 10.

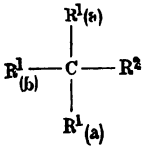



Fig. 11.

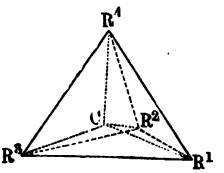
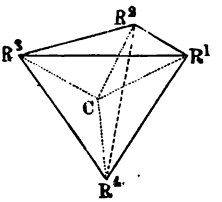



Fig. 12.




sich nämlich der Länge des Körpers nach in die Kante $R^1R^3$ versetzt, so dass sich der Kopf bei $R^1$ befindet, und betrachtet die Kante $R^2R^4$, so befindet sich $R^2$ im einen Falle rechts (Fig. 11) im anderen links (Fig. 12) vom Beschauer. Mit anderen Worten: in dem Falle, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatomes durch vier von einander verschiedene Gruppen gesättigt sind, führt unsere Betrachtungsweise zur Construction von zwei, und nur von zwei, verschiedenen Tetraëdern, welche nicht zur Deckung gebracht werden können, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist und die füglich mit dem von Naumann ge-

wählten Namen als enantiomorphe Gestalten bezeichnet werden können. Das heisst: es existiren zwei Isomere der allgemeinen Formel $CR^1R^2R^3R^4$ [1]).

Ein Kohlenstoffatom, welches sich unter der eben angeführten Bedingung befindet, wollen wir als ein asymmetrisches bezeichnen aus Gründen, welche am Schlusse dieses Abschnittes entwickelt sind. In den Formeln ist das Symbol für ein solches Atom ein schräges (italienisches) *C*.

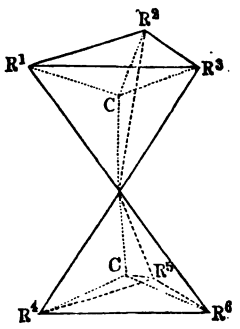
Der im Vorhergehenden gewonnenen Vorstellungsweise gemäss wird eine Combination, in welcher eine einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome vorkommt, deren Bezeichnung in den modernen Formeln das Symbol

C — C

ist, dargestellt durch zwei Tetraëder, welche sich in einem gemeinschaftlichen Eckpunkte berühren.

Die Richtung der sechs freien Affinitäten ist nach den sechs übrigen Ecken des Systems. Entsprechend der vorhergehenden Betrachtung seien auch hier wieder die sechs freien Affinitäten durch sechs einwerthige Gruppen $R^1$, $R^2$, $R^3$ u. s. w. abgesättigt (Fig. 13).

Fig. 13.




Nehmen wir das so erhaltene System als ein stabiles an, so ergiebt eine einfache Ueberlegung, dass zwölf in Bezug auf ihre gegenseitige Lage verschiedene Anordnungen der sättigenden Gruppen möglich sein werden, welche im Folgenden in der Weise aufgeführt sind, dass unter eine jede an das eine Kohlenstoffatom gebundene Gruppe die im Systeme zunächst liegende Gruppe des anderen Kohlenstoffatomes gestellt ist:

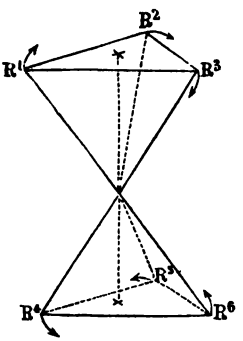
---

[1]) Für den Zweck der Anschaulichkeit ist unerlässlich die Construction von Modellen aus Cartonpapier, deren Beschreibung und Grundrisse in einem Anhange am Schlusse beigefügt sind. Vergl. Anhang I.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1) $R^1R^2R^3$ / $R^4R^5R^6$ | 2) $R^1R^2R^3$ / $R^4R^6R^5$ | 3) $R^1R^3R^2$ / $R^4R^5R^6$ | 4) $R^1R^3R^2$ / $R^4R^6R^5$ |
| 5) $R^1R^2R^3$ / $R^5R^6R^4$ | 6) $R^1R^3R^3$ / $R^6R^5R^4$ | 7) $R^1R^3R^2$ / $R^5R^6R^4$ | 8) $R^1R^3R^2$ / $R^6R^5R^4$ |
| 9) $R^1R^2R^3$ / $R^6R^4R^5$ | 10) $R^1R^2R^3$ / $R^5R^4R^6$ | 11) $R^1R^3R^2$ / $R^6R^4R^5$ | 12) $R^1R^3R^2$ / $R^5R^4R^6$ |

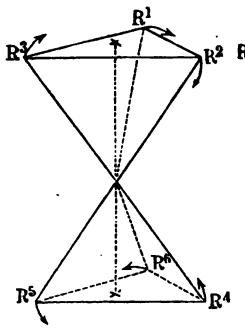
Hiernach wären also zwölf Möglichkeiten der Isomerie für die allgemeine Formel $C(R^1R^2R^3)\,C(R^4R^5R^6)$ gegeben. Wir haben jedoch das System als stabil vorausgesetzt, während periodische Bewegungen des Molecüles zugegeben werden müssen. Eine der einfachsten periodischen Bewegungen würde die Rotation des ganzen Systems um eine den beiden Tetraëdern gemeinschaftliche Axe sein. Diese Rotation der Atome um die angegebene Axe könnte in Bezug auf die an je ein Kohlenstoffatom angelagerten Gruppen im entgegengesetzten Sinne geschehen. Wird dies zugegeben, so ist leicht einzusehen, dass die Anordnungen 5) und 9) nur Bilder verschiedener Bewegungsphasen der Gruppirung 1) sind (Fig. 14, 15 und 16). Die gleiche

Fig. 14.



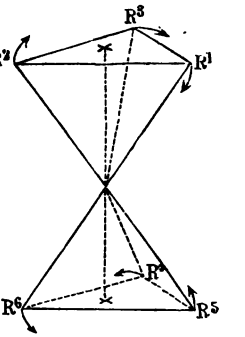

$R^1R^2R^3$
$R^4R^5R^6$

Fig. 15.




$R^1R^2R^3$
$R^6R^4R^5$

Fig. 16.

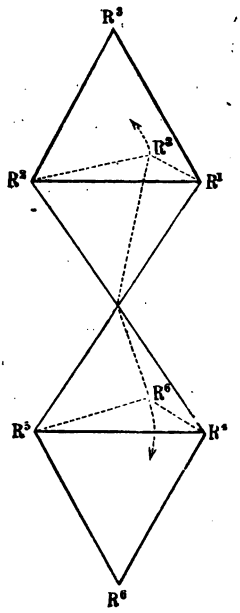



$R^1R^2R^3$
$R^5R^6R^4$

Beziehung verbindet die Gruppirungen 6) und 10) mit 2), 7) und 11) mit 3), 8) und 12) mit 4), so dass nur die Anordnungen 1), 2), 3) und 4) als wesentlich von einander verschiedene Bilder von Isomeren übrig bleiben.

Um für diese vier Fälle noch eine einfachere Bezeichnung zu finden, nehme man an, die vier Ecken des Systemes (Fig. 17)

Fig. 17.




$R^1$, $R^2$, $R^4$ und $R^5$ liegen in einer Ebene, alsdann schlage man die Dreiecke $R^1R^2R^3$ und $R^4R^5R^6$ in diese Ebene um, so erhält man für die vier Gruppirungen 1), 10), 7) und 4), welche vier Isomeren entsprechen, die Figuren 18, 19, 20 und 21. Diese unterscheiden sich von einander nur in der Reihenfolge der an den Eckpunkten befindlichen Gruppen $R^1$, $R^2$ u. s. w. und zwar folgen sich die Indices in natürlicher Reihe, das eine Mal nach rechts, das andere Mal nach links herum, welche beiden Fälle in den Figuren durch Pfeile angedeutet und durch die Zeichen + und — unterschieden sind. Versteht man unter dem Symbol + (A) die Reihenfolge der Gruppen $R^1R^2R^3$, unter — (A) die entgegengesetzte $R^1R^3R^2$, und ebenso unter + (B) die Reihenfolge $R^4R^5R^6$, unter — (B) die

Fig. 18.

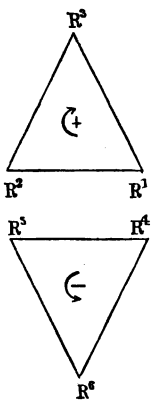



Fig. 19.

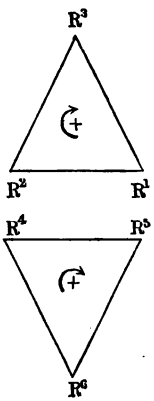



Fig. 20.

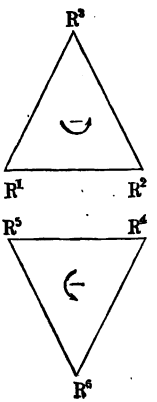
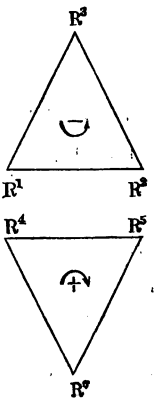



Fig. 21.



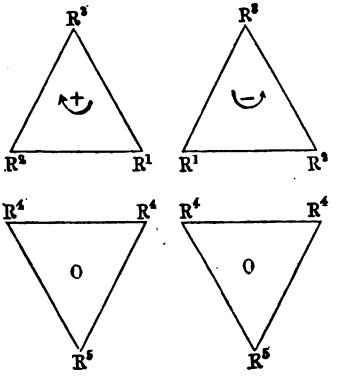
entgegengesetzte $R^4 R^6 R^5$, so können durch diese vereinfachte Bezeichnungsweise die oben erwähnten Gruppirungen 1), 10), 7) und 4) der Reihe nach ausgedrückt werden durch die Symbole:

| | | | |
|---|---|---|---|
| + (A) | + (A) | — (A) | — (A) |
| — (B) | + (B) | — (B) | + (B) |

Hierbei ist nicht erforderlich, dass in der Reihe (B) alle Gruppen von denen der Reihe (A) verschieden sind. Bedingung ist nur, dass die beiden Kohlenstoffatome asymmetrisch sind, dass also die Gruppen der Reihe (A) ebenso wie die der Reihe (B) unter einander verschieden sind [1]).

Für den Fall, dass in der Reihe (B) zwei Gruppen einander gleich sind, dass also nur das eine Kohlenstoffatom asymmetrisch ist, kann eine Aenderung der Reihenfolge (B) nicht möglich sein, es ist also + (B) = — (B) und für diesen Fall, welcher durch die allgemeine Formel $C(R^1 R^2 R^3) C (R^4 R^4 R^5)$ ausgedrückt wird,

Fig. 22. Fig. 23.




sind nur zwei Isomere möglich (Fig. 22 und 23), deren Symbole die folgenden sind:

| | |
|---|---|
| + (A) | — (A) |
| 0 (B) | 0 (B) |

Die erhaltenen Resultate lassen sich durch folgende Sätze ausdrücken:

---

[1]) Vergl. Anhang II.

1) Ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom in einer Combination irgend welcher Art mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome lässt zwei Isomere voraussehen.

2) Jedes hinzutretende asymmetrische Kohlenstoffatom vermehrt diese Zahl. Von einer Formel, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, sind vier Isomere möglich.

Unsere Betrachtungsweise kann ausgedehnt werden auf Combinationen, in denen beliebig viele asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen. Für die allgemeine Formel

$$C(R^1R^2R^3)\,C(R^4R^5)\,C(R^6R^7R^8)$$

erhält man acht Isomere, deren Symbole zufolge der angewandten Bezeichnung die nachstehenden sind:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) +(A) | 2) +(A) | 3) +(A) | 4) +(A) | 5) −(A) | 6) −(A) | 7) −(A) | 8) −(A) |
| +(B) | +(B) | −(B) | −(B) | +(B) | +(B) | −(B) | −(B) |
| +(C) | −(C) | +(C) | −(C) | +(C) | −(C) | +(C) | −(C) |

wenn unter

+(A) d. Reihenf. d. Grupp. $R^1R^2R^3$
+(B) „ „ „ „ $R^4R^5$ [$C(R^6R^7R^8)$] od. [$C(R^1R^2R^3)$] $R^4R^5$
+(C) „ „ „ „ $R^6R^7R^8$

verstanden wird.

Auf gleiche Weise gelangt man zur Zahl von 16 Isomeren für Combinationen mit 4, von 32 für solche mit 5 asymmetrischen Kohlenstoffatomen u. s. w. und erhält das allgemeine Resultat:

Eine Combination, welche bei einfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter einander n asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, lässt $N_1$ Isomere voraussehen, wobei

$$N_1 = 2^n,$$

während die moderne Theorie die Möglichkeit einer Isomerie im bezeichneten Falle überhaupt nicht erkennen lässt.

Das so gefundene allgemeine Resultat erleidet einige Abänderung für den Fall, dass unter den sättigenden Gruppen Gleichheit in der Weise besteht, dass die Formel eine symmetrische ist. Die einfachste Formel dieser Art ist:

$$C(R^1R^2R^3)\,C(R^1R^2R^3).$$

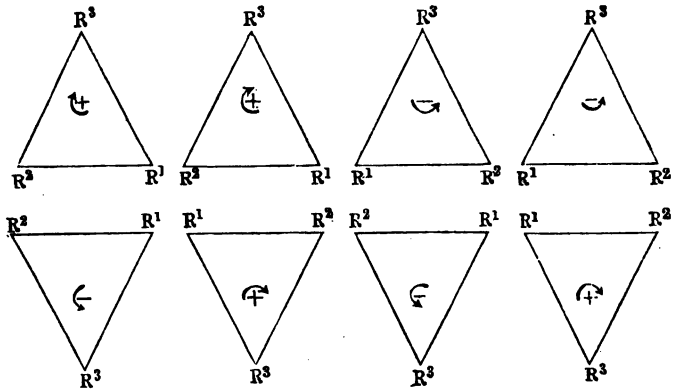
Hierbei ist nach der oben angewandten Bezeichnungsweise

(A) = (B) und die Symbole für die vier Isomerien des allgemeinen Falles verwandeln sich in die folgenden:

$$\begin{matrix} + (A) & + (A) & - (A) & - (A) \\ - (A) & + (A) & - (A) & + (A) \end{matrix}$$

Die Bilder der vier Isomeren Fig. 18, 19, 20 und 21 gehen über in die entsprechenden Figuren 24, 25, 26 und 27. Es ist

Fig 24. Fig. 25. Fig 26. Fig. 27.




nun leicht einzusehen, dass die Figuren 24 und 27 zwei Bilder ein und derselben Gruppirung sind, denn nach der Umkehrung im Raume von unten nach oben liefert die Anordnung, deren Bild Fig. 24 ist, die Fig. 27. Es ist also:

$$\begin{matrix} + (A) \\ - (A) \end{matrix} = \begin{matrix} - (A) \\ + (A) \end{matrix}$$

und infolge dessen beschränkt sich die Zahl der Isomeren für den angezogenen Fall auf drei [1]).

Der zunächst zu betrachtende Fall einer symmetrischen Formel: $C(R^1R^2R^3)\,C(R^4R^4)\,C(R^1R^2R^3)$, ebenso wie $C(R^1R^2R^3)\,C(R^4R^5)\,C(R^1R^2R^3)$ kann, wie leicht begreiflich, auf den vorhergehenden zurückgeführt werden und liefert also auch nur drei Isomere.

Die symmetrische Formel:

$$C(R^1R^2R^3)\,C(R^4R^5)\,C(R^4R^5)\,C(R^1R^2R^3)$$

[1]) Vergl. Anhang III.

enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome und lässt also im Allgemeinen $24 = 16$ Isomere voraussehen.

Die 16 Isomeren des allgemeinen Falles sind:

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (A) | + | + | + | + | + | + | + | + | − | − | − | − | − | − | − | − |
| (B) | + | + | + | + | − | − | − | − | + | + | + | + | − | − | − | − |
| (C) | + | + | − | − | + | + | − | − | + | + | − | − | + | + | − | − |
| (D) | + | − | + | − | + | − | + | − | + | − | + | − | + | − | + | − |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |

Da die vorliegende Formel aber symmetrisch ist, so bestehen die Gleichungen (A) = (D) und (B) = (C). Werden diese Werthe eingesetzt, so ist ersichtlich, dass die Symbole 2, 3, 4, 6, 8, 12 der Reihe nach nur die im Raume umgekehrten Gruppirungen, deren Symbole 9, 5, 13, 11, 15, 14 sind, vorstellen, so dass also nur 10 Isomere übrig bleiben. Um das allgemeine Gesetz abzuleiten, geben wir folgende Anordnung, in welcher die Symbole derjenigen Gruppirungen, welche nur einmal vorkommen, von den übrigen abgetrennt sind:

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (A) | + | + | − | − | + | + | + | + | + | − | (A) | − | + | − | − | − | − | (A) |
| (B) | + | − | + | − | + | + | + | − | − | + | (B) | + | − | − | + | − | − | (B) |
| (B) | + | − | + | − | + | − | − | + | − | − | (B) | + | + | + | − | − | + | (B) |
| (A) | + | + | − | − | − | + | − | − | − | − | (A) | + | + | + | + | + | − | (A) |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | | | |

Aus dieser Anordnung ersieht man, dass die allgemeine Formel, welche die Anzahl der Isomeren einer Combination von symmetrischer Formel mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen anzeigt, durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$N_2 = 2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2}.$$

Da die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in einer symmetrischen Formel stets eine gerade sein muss, so kann man n durch 2p ersetzen. Der gegebene Ausdruck wandelt sich alsdann um in:

$$N_2 = 2^p + \frac{2^{2p} - 2^p}{2} = 2^{p-1}(2^p + 1).$$

Die erhaltenen allgemeinen Resultate seien nochmals in aller Kürze wiederholt:

1) Eine Combination von nicht symmetrischer Formel, welche n asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, lässt $N_1$ Isomere voraussehen:

$$N_1 = 2^n.$$

2) Eine Combination von symmetrischer Formel[1]), welche 2p asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, lässt $N_2$ Isomere voraussehen:

$$N_2 = 2^{p-1}(2^p + 1).$$

Die Anwendung unserer Hypothese auf Combinationen, in denen doppelte gegenseitige Bindung von Kohlenstoffatomen vorkommt, gestaltet sich sehr einfach.

Das Bild der einfachsten Combination dieser Art:

$$(R^1R^2)C = C(R^3R^4)$$

sind zwei Tetraëder, welche eine gemeinschaftliche Kante besitzen, unter Voraussetzung der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffbindungen. Die Richtung der vier freien Affinitäten ist nach den übrigen Ecken des Systems und diese Affinitäten sind gesättigt durch vier einwerthige Gruppen $R^1, R^2, R^3$ und $R^4$ (Fig. 28).

Eine Rotation des gesammten Systems um eine den beiden Tetraëdern gemeinschaftliche Axe darf in diesem Falle noch als möglich hingestellt werden, dagegen kann diese Rotation in entgegengesetztem Sinne in Bezug auf die einzelnen Tetraëder

---

[1]) Die Symmetrie einer solchen Formel braucht sich bloss auf die an die asymmetrischen Kohlenstoffatome angelagerten Gruppen zu erstrecken. Die oben erwähnte Formel $C(R^1R^2R^3)C(R^4R^5)C(R^1R^2R^3)$ ist nicht im strengen Sinne des Wortes symmetrisch.

nicht erfolgen, ohne dass eine Trennung der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome und damit eine Veränderung in den statischen Verhältnissen des Systems stattfände.

Unter dieser Voraussetzung ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anordnung in Bezug auf die sättigenden Gruppen (Fig. 28 und 29), welche zwei Isomeren entsprechen. Projicirt

Fig. 28.

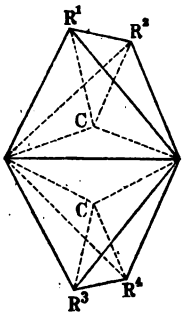
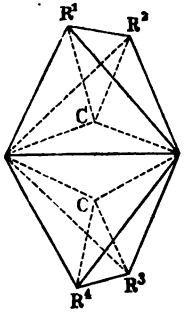



Fig. 29.




man die beiden Kanten, an deren Eckpunkten die Gruppen $R^1$, $R^2$ u. s. w. angelagert sind, auf eine den beiden Kanten parallele Ebene, so erhält man die Figuren 30 und 31. Aus der Verschiedenheit der Anordnungen geht die Isomerie hervor.

Fig. 30.

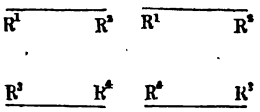



Fig. 31.




In Bezug auf die Gleichheit oder die Verschiedenheit der sättigenden Gruppen lassen sich die folgenden Fälle unterscheiden, wobei die in derselben horizontalen Linie stehenden Gruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind:

| 1) | 2) | 3) | 4) | 5) | 6) | 7) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R^1R^1$ | $R^1R^1$ | $R^1R^1$ | $R^1R^2$ | $R^1R^1$ | $R^1R^2$ | $R^1R^2$ |
| $R^1R^1$ | $R^1R^2$ | $R^2R^2$ | $R^1R^2$ | $R^2R^3$ | $R^1R^3$ | $R^3R^4$ |

Es ist leicht zu ersehen, dass nur die unter 4), 6) und 7) verzeichneten Combinationen Isomere und zwar deren zwei liefern können. Bedingung für das Vorhandensein von Isomerien ist also nur, dass die an je ein Kohlenstoffatom gelagerten Gruppen unter einander verschieden seien, unbeschadet dessen,

dass Gleichheit zwischen den an verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen besteht. Die Bilder der beiden Isomeren sind nicht enantiomorph [1]).

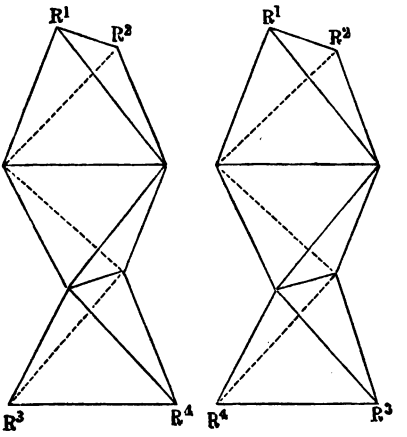
Ganz analog dem eben behandelten Falle gestaltet sich die Betrachtung von Combinationen, in denen mehrere doppelte Bindungen vorkommen.

Die Combination:

$$(R^1R^2)C = C = C(R^3R^4)$$

ist dargestellt in Fig. 32. Man wird gleichfalls zwei Isomere erhalten können, wie aus der Verschiedenheit der bei Anwendung der oben erwähnten graphischen Methode entstehenden Figuren 33 und 34 hervorgeht. Die Bedingungen in Bezug auf die Gleichheit oder Verschiedenheit der angelagerten Gruppen sind dieselben, wie bei dem vorhergehenden Fall. Die Bilder der Isomeren sind in diesem Falle enantiomorph.

Fig. 32.




Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dass der Fall:

$$(R^1R^2)C = C = C = C(R^3R^4)$$

oder allgemein:

$$(R^1R^2)C = C_{2n} = C(R^3R^4)$$

zurückkommt auf den Fall:

$$(R^1R^2)C = C(R^3R^4).$$

Fig. 33.

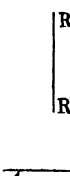
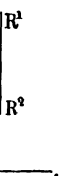



Fig. 34.




Es existiren also von den Combinationen der genannten Art immer zwei Isomere, wenn Verschiedenheit zwischen den Gruppen $R^1$ und $R^2$, wie zwischen $R^3$ und $R^4$ stattfindet. Die Bilder der Isomeren sind nicht enantiomorph.

[1]) Vergl. Anhang IV.

Andererseits kommt der Fall:

$$(R^1R^2)C = C = C = C = C(R^3R^4)$$

oder allgemein:

$$(R^1R^2)C = C_{(2n+1)} = C(R^3R^4)$$

zurück auf:

$$(R^1R^2)C = C = C(R^3R^4).$$

Von Combinationen dieser Art existiren also immer zwei Isomere im Falle der Verschiedenheit zwischen $R^1$ und $R^2$, sowie zwischen $R^3$ und $R^4$. Die Bilder der Isomeren sind enantiomorph[1]).

Diese doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome unter einander, welche nach unserer Theorie die Existenz zweier Isomeren bedingt, möge in den Formeln durch eine die beiden Kohlenstoffatome verbindende Klammern bezeichnet werden, wie folgt:

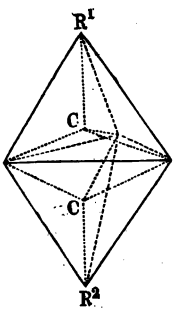
$$\underbrace{C = C}$$

Das Bild einer dreifachen gegenseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche in den modernen Formeln durch das Symbol

$$C \equiv C$$

ausgedrückt ist, stellt sich unter der Annahme der Gleichwerthigkeit dieser Bindungen dar als zwei Tetraëder, welche drei gemeinschaftliche Ecken besitzen, also in einer Fläche zusammenfallen und auf diese Weise eine doppelte dreiseitige Pyramide darstellen (Fig. 35). $R^1$ und $R^2$ sind die einwerthigen Gruppen, durch welche die beiden frei gebliebenen Affinitäten des Systems gesättigt sind. In diesem Falle ist eine Verschiedenheit in der gegenseitigen Anordnung der sättigenden Gruppen nicht möglich und in Uebereinstimmung mit den herrschenden Ansichten ist die Möglichkeit einer Isomerie ausgeschlossen.

Fig. 35.




Die Anwendung unserer Hypothese auf Combinationen, bei denen man sich die Kohlenstoffkette als in sich geschlossen vorzustellen genöthigt ist (zu welchen in

[1]) Vergl. Anhang V.

erster Linie die sogenannten aromatischen Verbindungen gehören), erscheint nicht möglich ohne eine neue Voraussetzung zu machen, welche weder in Bezug auf Einfachheit noch auf Wahrscheinlichkeit der Grundvorstellung, auf welcher unsere Theorie im Vorstehenden entwickelt ist, an die Seite gestellt werden könnte. Während wir bisher nur über die gegenseitige Stellung der an Kohlenstoffatome gebundenen Elementaratome oder Gruppen eine gewisse Anschauung gewonnen haben, wären wir genöthigt, bei geschlossenen Kohlenstoffketten die gegenseitige räumliche Stellung der Kohlenstoffatome selbst in Betracht zu ziehen, zu welcher Vorstellung Anhaltspunkte nicht ohne eine gewisse Willkür geschaffen werden können.

Wir haben das Molecül einer Combination, in welcher die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms durch vier einwerthige Gruppen abgesättigt sind, als ein im Allgemeinen stabiles System von fünf Massenpunkten betrachtet. Die intramolecularen Bewegungen, welche nach dem Stande unserer heutigen Forschung unbedingt zugegeben werden müssen, können bestehen in Oscillationen der Atome um gewisse Gleichgewichtslagen, wodurch die relative Stabilität des Systems keine Aenderung erleidet.

Wir können uns also bei der Betrachtung der gegenseitigen räumlichen Lagerung dieser Atome dieselben als ruhend in ihren Gleichgewichtslagen vorstellen.

Die Gleichgewichtslagen der an das Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen bilden die Ecken eines Tetraëders, dessen geometrische Gestalt durch die Gleichheit oder Verschiedenheit der angelagerten Gruppen bestimmt ist[1]). Ohne nämlich irgend welche Voraussetzung über die in dem System herrschenden anziehenden und abstossenden Kräfte zu machen, lässt sich für jeden einzelnen Fall die geometrische Gestalt des Tetraëders ableiten unter der einfachen und berechtigten Annahme, dass auf identische Gruppen die Aeusserungen der herrschenden Kräfte gleiche sind.

Am Eingang unserer Betrachtung sind die fünf möglichen Fälle der Gleichheit oder Verschiedenheit der Gruppen unter

[1]) Vergl. Anhang VI.

einander aufgeführt. Für dieselben soll nach dem Gesagten einzeln die Gestalt des Tetraëders ermittelt werden.

1) $C(R^1)_4$. Die vier gleichen Gruppen befinden sich in gleichen Abständen von dem Kohlenstoffatom. Ihre wechselseitigen Entfernungen von einander müssen gleich sein. Das Molecül besitzt sechs Symmetrieebenen, in deren Durchschnittspunkt das Kohlenstoffatom liegt. Das resultirende Tetraëder ist ein reguläres.

2) $C(R^1)_3R^2$. Die drei gleichen Gruppen liegen in gleichen Abständen vom Kohlenstoffatom. Ihre wechselseitigen Entfernungen sind gleich, ebenso die Abstände einer jeden von der vierten Gruppe. Das Molecül besitzt drei Symmetrieebenen, welche sich in einer Geraden schneiden, die das Kohlenstoffatom und die vierte ungleiche Gruppe enthält. Das Tetraëder hat drei gleiche Ecken, entsprechend den drei angelagerten gleichen Gruppen.

3) $C(R^1)_2(R^2)_2$. Je zwei gleiche Gruppen haben gleichen Abstand vom Kohlenstoffatom. Jede Gruppe des einen Paares hat von jeder Gruppe des anderen Paares gleichen Abstand. Die Verbindungslinie je zweier gleichen Gruppen wird durch eine Symmetrieebene des Molecüls normal halbirt. Die beiden Symmetrieebenen schneiden sich in einer Geraden, welche das Kohlenstoffatom enthält. Das Tetraëder hat zwei Paare von gleichen Ecken, entsprechend den beiden Paaren der angelagerten Gruppen.

4) $C(R^1)_2R^2R^3$. Die beiden gleichen Gruppen liegen in gleichem Abstand vom Kohlenstoffatom. Die Entfernungen zwischen ihnen und je einer der beiden ungleichen Gruppen sind gleich. Das Molecül besitzt eine einzige Symmetrieebene, welche die Verbindungslinie der beiden gleichen Gruppen normal halbirt und in welcher das Kohlenstoffatom sich befindet. Das Tetraëder hat zwei gleiche Ecken, entsprechend den beiden gleichen angelagerten Gruppen.

5) $CR^1R^2R^3R^4$. In diesem Falle herrscht unter den Massen der angelagerten Gruppen keine Gleichheit und in Folge dessen werden die Abstände der einzelnen Gruppen vom Kohlen-

stoffatom sowohl wie von einander verschiedene sein. Das resultirende Tetraëder besitzt keine Symmetrieebene mehr. In einem solchen Falle aber ist stets die Construction von zwei verschiedenen Tetraëdern möglich, welche, obwohl sie in allen ihren Elementen übereinstimmen, dennoch durch beliebige Stellung im Raume nicht zur Deckung gebracht werden können, sondern wie zwei Körper erscheinen, von denen der eine rechts, der andere links gebildet ist. Derartige Körper verhalten sich zu einander wie ein Gegenstand zu seinem durch einen ebenen Spiegel reflectirten Bilde, und werden mit dem Namen enantiomorph bezeichnet. Durch die Möglichkeit der Construction von zwei enantiomorphen Tetraëdern für die Combination $CR^1R^2R^3R^4$ ist die Möglichkeit der Existenz von zwei Isomeren, deren Formel dieser Combination entspricht, angezeigt.

Während in den vorher betrachteten Fällen das Kohlenstoffatom in Bezug auf die angelagerten Gruppen stets in den Symmetrieebenen des construirten Tetraëders liegt, kann dies in dem letzten Falle, wo eine Symmetrieebene des Tetraëders überhaupt nicht besteht, nicht stattfinden. Wir bezeichnen deshalb ein solches Kohlenstoffatom als ein asymmetrisches, wobei in Erinnerung gebracht werden möge, dass diese Bezeichnung sich nicht auf die Gestalt des Kohlenstoffatoms, sondern auf dessen räumliche Lage im Molecül bezieht.

## Zweiter Abschnitt.

# Anwendung der gefundenen Resultate zur Erklärung verschiedener Fälle von Isomerie.

**Gährungsmilchsäure und optisch active Milchsäure. Verbindungen der Formel $C_2H_4JBr$. Isomere Isodibrombernsteinsäuren. Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. Fumar- und Maleïnsäure. Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure. Crotonsäure und Isocrotonsäure. Isomere Monochlorcrotonsäuren. Aconit- und Aceconitsäure. Isomere Monobromzimmtsäuren. Isomerie in der Oelsäurereihe.**

Als erstes Ergebniss unserer Hypothese erhalten wir die Möglichkeit mehr Isomerien vorauszusehen als es die moderne Theorie gestattet, sobald es sich um Combinationen handelt, die ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten oder bei denen doppelte Kohlenstoffbindungen unter den oben erwähnten Bedingungen vorkommen. Isomere Körper der angedeuteten Art zeigen, wie vorauszusehen, keine Verschiedenheit des chemischen Charakters, im Gegentheil herrscht vollkommene Uebereinstimmung in ihren chemischen Reactionen. Die Unterscheidungsmerkmale solcher Körper werden also lediglich in einer mehr oder minder grossen Verschiedenheit einzelner physikalischer Eigenschaften bestehen. Je geringer die durch eine solche Isomerie bedingte Verschiedenheit zweier Körper ist, desto leichter entzieht sie sich der Beobachtung; aus diesem Grunde sowohl als wie durch den Umstand, dass alle Discussionen dieses Themas von neuestem Datum sind, er-

scheint es erklärlich, dass die Zahl der darauf bezüglichen Beobachtungen und Angaben eine verhältnissmässig geringe ist.

Einige der bekanntesten hierher gehörigen Fälle seien im Folgenden angeführt:

Bei seinen Untersuchungen über die Milchsäure kam Wislicenus[1]) zu dem Resultate, dass die gewöhnliche Gährungsmilchsäure und die optisch active Fleischmilchsäure gleiche chemische Constitution besitzen und folglich beiden Körpern die Formel $CH_3.CH(OH).CO(OH)$ zukommt.

Ueber die Existenz von drei Verbindungen der empirischen Formel $C_2H_4JBr$, insbesondere über das Bestehen zweier isomeren Modificationen des Aethylidenjodobromids $CH_3.CHJBr$ hat sich eine ausgedehnte Discussion entsponnen, auf deren Literatur hier verwiesen sei[2]).

Die besprochenen Verbindungen enthalten jede ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, lassen also nach unserer Theorie die Existenz von zwei Isomeren erwarten.

Bei Bromirung der Bernsteinsäure erhielt Franchimont[3]) neben der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure zwei isomere Isodibrombernsteinsäuren der Formel $CO_2H.CHBr.CHBr.CO_2H$. Wir haben hier eine symmetrische Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von welcher nach unserer Hypothese drei isomere Körper bestehen können.

Nach den weiter unten (Seite 22) angestellten Betrachtungen kommt der Mesa- und Citradibrombrenzweinsäure dieselbe Formel:

$$CH_3.CBr(CO_2H).CBr.H(CO_2H)$$

zu, welche ebenfalls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält.

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. **166**, 3; **167**, 302 u. 346. — [2]) Reboul: Compt. rend. **70**, 398; Annal. Chem. Pharm. **155**, 29 u. 212; Lagermark: Berl. Ber. **6**, 1211; **7**, 907; Maxwell Simpson: Proceed. of Royal Soc. **22**, 51; Chem. News **29**, 53; Gagarin: Berl. Ber. **7**, 733 u. 1456; Friedel: Bull. soc. chim. **21**, 434; **23**, 106; Compt. rend. **79**, 164. — [3]) Bull. soc. chim. **19**, 241.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl erhielt Ammann[1]) zwei Körper, das Hydrobenzoïn und das Isohydrobenzoïn, deren Isomerie nach unserer Hypothese aus der Formel $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$, in welcher zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind, ungezwungener ihre Erklärung findet, als durch die Annahme der von Fittig a. a. O. aufgestellten Formel.

Mehr in die Augen fallend als die durch die Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingten Isomerien scheint die Verschiedenheit der Körper zu sein, deren Formel die Isomerie veranlassende doppelte gegenseitige Bindung von Kohlenstoffatomen enthält.

Unsere Hypothese liefert die Erklärung für die schon lange festgestellte Isomerie einer Anzahl von Verbindungen, deren Verschiedenheit bei gleicher chemischer Formel ein Gegenstand der eifrigsten Discussion und zahlreicher Hypothesen gewesen ist.

Es gehören hierher die Fumar- und Maleïnsäure, deren Isomerie aus ihrer Formel:

$$(CO_2H)HC = CH(CO_2H)$$

unmittelbar hervorgeht, da die an je eines der beiden in doppelter Bindung befindlichen Kohlenstoffatome angelagerten Gruppen $CO_2H$ und H von einander verschieden sind. Aus dem Umstande, dass die Maleïnsäure im Gegensatz zur Fumarsäure mit Leichtigkeit beim Erhitzen in ihr Anhydrid übergeht, können wir schliessen, dass sich die beiden Carboxylgruppen dieser Verbindung in möglichster gegenseitiger Nähe befinden, und dass aus diesem Grunde der Maleïnsäure dasjenige der beiden möglichen sterischen Symbole zukommt, in welchem die Carboxylgruppen in kleinster Entfernung von einander angelagert erscheinen, während für die Fumarsäure das andere Symbol übrig bleibt[2]).

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. **168**, 67; vgl. Forst u. Zincke: Berl. Ber. **7**, 1708; **8**, 797. — [2]) Vgl. Anhang IV.

Auf gleiche Weise erklärt sich die Isomerie der Brom- und Isobrommaleïnsäure, indem man in der Formel der Fumar- und Maleïnsäure ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt.

Auch die vielfach angeregte Frage nach Erklärungsgründen für die Isomerie der drei von der Citronensäure abstammenden Säuren, der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure, erscheint auf einfache Weise gelöst.

Nimmt man für die Brenzweinsäure, in welche die drei genannten Säuren durch nascirenden Wasserstoff übergeführt werden, die Formel:

$$(CH_3).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$$

an, so bleiben für die drei erwähnten Säuren nur die Formeln

$CH_2=C(CO_2H).CH_2(CO_2H)$ und $(CH_3)(CO_2H)C=CH(CO_2H)$

übrig. Von diesen kommt die erste Formel der Itaconsäure zu, da bei der Elektrolyse der Salze dieser Säure von Aarland[1]) ein dem Allylen isomerer Kohlenwasserstoff der Formel $CH_2=C=CH_2$ erhalten wurde. Für die Citracon- und Mesaconsäure, welche bei der Elektrolyse ihrer Salze ein und dasselbe normale Allylen $(CH_3)C\equiv CH$ liefern, bleibt die zweite Formel übrig und diese Säuren stellen die beiden möglichen Isomeren dieser Combination dar.

Die feste Crotonsäure und die flüssige Isocrotonsäure haben nicht verschiedene Formeln, sondern stellen die beiden Isomeren der Combination

$$(CH_3)HC=CH(CO_2H)$$

dar. Für diese Ansicht spricht die leichte Ueberführbarkeit der Isocrotonsäure in die feste Crotonsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr[2]), sowie der Umstand, dass Isocrotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure liefert, was nach der bisher für diesen Körper angenommenen Formel $CH_2=CH.CH_2(CO_2H)$ höchst auffallend erscheinen muss.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **6**, 265; **7**, 142; F. Meilly: Annal. Chem. Pharm. **171**, 181. — [2]) V. Hemilian: Annal. Chem. **174**, 330.

In gleicher Weise erklärt sich die Isomerie der beiden Monochlorcrotonsäuren, welche Froelich[1]) und später Geuther[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Aethyldiacetsäure erhielten. Diese Säuren sind die beiden Isomeren der Formel

$$(CH_3)\,Cl\,\underline{C = CH}\,(CO_2H),$$

wie durch den Umstand einleuchtend gemacht wird, dass bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, die eine die feste, die andere die flüssige Crotonsäure liefert.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigsäureäthylester erhielt Baeyer[3]) eine der Aconitsäure isomere Säure, welche er Aceconitsäure benannt hat. Dieser Körper kann seiner Entstehung nach recht wohl das eine der für die Formel der Aconitsäure

$$(CO_2H)\,H\,\underline{C = C}\,(CO_2H).CH_2(CO_2H)$$

möglichen beiden Isomeren sein.

Glaser[4]) erhielt beim Behandeln der Phenyldibrompropionsäure mit alkoholischer Kalilösung zwei isomere Monobromzimmtsäuren, welche sich in auffallender Weise durch ihre Löslichkeit, ihren Schmelzpunkt und andere physikalische Eigenschaften von einander unterscheiden.

Da sich diese Säuren leicht in einander überführen lassen, stellt Glaser für dieselben die Formeln

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHA \\ (CO_2H)\,\underset{|}{C}\,ABr \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CAH \\ (CO_2H)\,\underset{|}{C}\,BrA \end{array}$$

auf, wobei A eine freie Valenz des Kohlenstoffatoms bedeuten soll, und betrachtet die Isomerie dieser Säuren als Analogon zu der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure. Nach unserer Hy-

---

[1]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **5**, 82; Zeitschr. f. Chem. 1869, 270; Bull. soc. chim. [2], **12**, 360. — [2]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **6**, 560; Journ. f. prakt. Chem. [2], **3**, 431; Zeitschr. f. Chem. 1871, 569; Bull. soc. chim. [3], **16**, 107. — [3]) Annal. Chem. Pharm. **135**, 309. — [4]) Annal. Chem. Pharm. **143**, 325.

pothese sind die beiden Monobromzimmtsäuren die für die Combination

$$(C_6H_5)HC{=}CBr(CO_2H)$$

möglichen beiden isomeren Körper.

In der Oelsäurereihe giebt es gewisse Isomerieerscheinungen, welche durch unsere Hypothese ihre Erklärung finden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Säuren dieser Reihe neben Essigsäure eine Fettsäure, deren Kohlenstoffgehalt um zwei Atome geringer ist, als der der ursprünglichen Säure. Man kann sich folglich diese Säuren nach der allgemeinen Formel

$$(CH_3)HC{=}C(CH_2)_n(CO_2H)$$

zusammengesetzt denken, für welche jedesmal zwei Isomere möglich sind. Als Beispiel einer solchen Isomerie mögen die Oelsäure und die Elaïdinsäure dienen. Beide liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Palmitinsäure. Ihre Bromadditionsproducte

$$(CH_3)HBr\,C.\,CBrH(CH_2)_{14}(CO_2H)$$

sind verschieden, während die aus denselben entstehenden Stearolsäuren

$$(CH_3)C{\equiv}C(CH_2)_{14}(CO_2H)$$

dentisch sind.

## Dritter Abschnitt.

# Anwendung der Hypothese zur Erklärung der optischen Activität von Kohlenstoffverbindungen.

Jede sogenannte optisch active Kohlenstoffverbindung enthält ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Aufzählung der bekanntesten optisch activen Körper. Derivate von optisch activen Körpern, bei welchen die Asymmetrie der Kohlenstoffatome verloren gegangen ist, sind inactiv; sie sind dagegen häufig activ, wenn die Asymmetrie der Kohlenstoffatome erhalten geblieben ist. Identificirung des Molecüles mit der durch die räumliche Anordnung der Atome bestimmten stereometrischen Figur. Circularpolarisation von Krystallen. Entdeckungen und Theorien von Naumann, Rammelsberg, Marbach und Groth. Zusammenhang der Circularpolarisation mit der unsymmetrischen Ausbildung der betreffenden Krystalle. Analogie zwischen circularpolarisirenden Krystallen und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Ausdruck für das optische Drehungsvermögen für Kohlenstoffverbindungen mit ein und mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Neutraler Fall. Das optische Drehungsvermögen ist bei complicirteren Molecülen oft das einzige Unterscheidungsmittel von Isomeren. Schwierigkeiten, welche sich der künstlichen Darstellung von optisch activen Körpern entgegenstellen. Darstellung von optisch activer Weinsäure von den Elementen ausgehend durch Jungfleisch. Zusammenfassung der Resultate. Zweiter Fall von optischer Activität.

Die im vorhergehenden Abschnitt aufgezählten isomeren Körper unterscheiden sich von einander hauptsächlich durch physikalische Eigenschaften allgemeiner Art, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Krystallwassergehalt der Derivate u. s. w. Ein weiteres wichtiges physikalisches Merkmal bestimmter Substanzen ist ihr Verhalten gegen das polarisirte

Licht. Die Zahl der Kohlenstoffverbindungen, welche im gelösten Zustande die Schwingungsebene eines die Lösung durchlaufenden polarisirten Lichtstrahles zu drehen vermögen, ist eine sehr beträchtliche und wird fast täglich durch das Studium der Körper in Bezug auf diese interessante Eigenschaft vermehrt.

Wenn man die Liste dieser sogenannten optisch activen Körper durchläuft, so kommt man leicht zu der folgenden Beobachtung:

Jede Kohlenstoffverbindung, welche im gelösten Zustande eine Drehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls bewirkt, enthält ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome.

Die folgende Aufzählung der bekanntesten optisch activen Körper möge diese Behauptung erhärten.

Die Aethylidenmilchsäure $(CH_3)\,CH(OH)(CO_2H)$, welche aus Fleischflüssigkeit erhalten wird, sowie ihre Salze, Ester und das Lactid [1]).

Die Aepfelsäuren $(CO_2H)\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,(CO_2H)$, ihre Salze und ihr Amid [2]).

Die Asparaginsäure $(CO_2H)\,CH(NH_2)\,.\,CH_2(CO_2H)$, ihre Salze und ihr Amid, das Asparagin [3]).

Die Weinsäuren $(CO_2H)\,CH(OH)\,.\,CH(OH)(CO_2H)$, ihre Salze und Ester [4]), die Tartraminsäure und das Tartramid [5]).

Eine grosse Anzahl von Derivaten des optisch activen Amylalkohols $(CH_3)(C_2H_5)\,CH(CH_2OH)$ [6]), welche sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Hierher gehören die Ester und die esterschwefelsauren Salze dieses Alkohols [7]); das Amylchlorür, -bromür und -jodür [8]); das Amylamin und

---

[1]) Wislicenus: Annal. Chem. Pharm. **167**, 321. — [2]) Pasteur: Compt. rend. **31**, 480; Bremer: Berl. Ber. **8**, 861, 1594; Pasteur: Annal. de Chim. et Phys. [3] **38**, 487. — [3]) Pasteur: Compt. rend. **31**, 481. — [4]) Biot: Annal. d. Chem. u. Pharm. **52**, 186; Pasteur: Compt. rend. **28**, 477; Landolt: Berl. Ber. **6**, 1073. — [5]) Pasteur: Compt. rend. **35**, 177. — [6]) Biot, 1849; Bachhoven: Inaug. Dissert. — [7]) Pierre u. Puchot: Annal. de Chim. et Phys. [4] **29**, 228; Berl. Ber. **6**, 767. — [8]) Le Bel: Bull. soc. chim. **21**, 543; Chapman Smith: Chem. Soc. Journ. [2] **7**, 198.

seine Salze [1]); der Amylaldehyd und die dazu gehörige Valeriansäure [2]); das Amylcyanür und die daraus dargestellte Capronsäure [3]); das Methyläthylpropylmethan $(CH_3)(C_2H_5)CH(C_3H_7)$ [4]) und das Diamyl [5]).

Die Glucose, Laevulose [6]) und Lactose [7]), sämmtlich von der Formel $COH(CHOH)_4CH_2(OH)$.

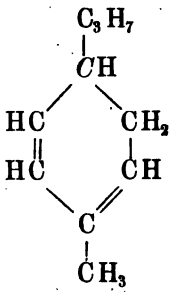
Das Glucosan [8]): $COH(CHOH)_3 \begin{matrix} CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle O$.

Mannit [9]): $CH_2(OH)(CHOH)_4CH_2(OH)$.

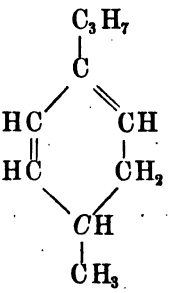
Die Derivate von Mannit [10]) und die Zuckersäure [11]): $CO_2H(CHOH)_4CO_2H$.

Die Kohlehydrate, z. B. Rohrzucker, Milchzucker, Dextrin, Arabin u. s. w., sowie die Glucoside enthalten als zusammengesetzte Aether der vorher aufgeführten Verbindungen die in den letzteren vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatome.

Die Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, welche nur den Formeln



oder

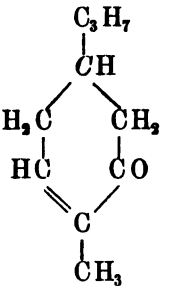


entsprechen können.

---

[1]) Le Bel: Berl. Ber. **5**, 391. — [2]) Pierre u. Puchot: a. a. O. — [3]) Würtz: Annal. de Chim. et Phys. [3] **51**, 360. — [4]) Würtz: Annal. de Chim. et Phys. [3] **44**, 288. — [5]) Würtz: Annal. de Chim. et Phys. [3] **44**, 288. — [6]) Dubrunfault: Compt. rend. **25**, 308. — [7]) Pasteur: Compt. rend. **42**, 349. — [8]) Berthelot: Annal. de Chim. et Phys. [3] **60**, 96. — [9]) Vignon: Annal. de Chim. et Phys. [5] **2**, 434. — [10]) Vignon: a. a. O. — Bouchardat: Annal. de Chim. et Phys. [4] **27**, 70; [11]) Würtz: Dictionnaire.

Der Campher nach der von Kekulé [1]) gegebenen Formel



Aethyl- und Amylcampher [2]).

Campher- und Methylcamphersäure [3]).

Gegenüber dieser grossen Anzahl von optisch activen Körpern, welche sämmtlich asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, ist bis jetzt keine Combination bekannt geworden, welche optische Activität zeigt ohne asymmetrische Kohlenstoffatome zu enthalten [4]).

Bei eingehender Betrachtung der optisch activen Combinationen wird man zu folgender Bemerkung veranlasst: Die Derivate der optisch activen Körper verlieren das optische Drehungsvermögen, wenn die Asymmetrie sämmtlicher Kohlenstoffatome aufgehoben wird; im entgegengesetzten Fall bleibt die optische Activität oft erhalten.

Den angeführten Satz durch eine grosse Anzahl von Belegen zu erweisen, ist indess nicht möglich, weil in der Literatur nur äusserst wenige bestimmte Angaben über die optische Activität oder Inactivität von Derivaten optisch activer Körper zu finden sind, insbesondere ist es von den betreffenden Forschern meist unterlassen worden, die optische Inactivität sol-

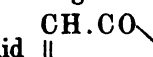
---

[1]) Berl. Ber. **6**, 931. — [2]) Baubigny: Compt. rend. **63**, 221. — [3]) Biot: Annal. de Chim. et Phys. [3] **36**, 313; Chautard: Compt. rend. **37**, 166; vgl. Le Bel: Bull. soc. chim. **22**, 337.

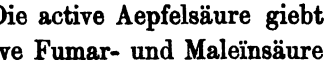
[4]) Die von Berthelot beobachtete optische Activität des Styrols beruht, wie van't Hoff (Berl. Ber. **9**, 5) nachgewiesen hat, auf der Anwesenheit einer diesem Körper von der Darstellung her beigemengten optisch activen Verbindung.

cher Derivate zu erweisen, welche identisch mit Combinationen anderer Herkunft sind, deren optische Inactivität bisher durch keine Beobachtung widerlegt worden ist.

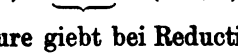
Es können deshalb an diesem Orte nur folgende bestimmt beobachtete Thatsachen angeführt werden:

Das active äpfelsaure Ammon giebt durch Entziehung von Wasser das inactive Fumarimid  [1]).

Die active Aepfelsäure giebt bei der trockenen Destillation inactive Fumar- und Maleïnsäure:

 [2]).

Die Rechtsäpfelsäure giebt bei Reduction die inactive Bernsteinsäure [3]).

Das aus dem activen Amylalkohol dargestellte Amylen [4]) und das Amylhydrür  [5]) sind inactiv.

Gegenüber diesen Thatsachen existirt keine Beobachtung, dass ein Derivat einer optisch activen Substanz, bei welchem die Asymmetrie sämmtlicher Kohlenstoffatome aufgehoben ist, die optische Activität der Muttersubstanz beibehalten hätte.

Dagegen bleibt die optische Activität bei Derivaten optisch activer Körper häufig erhalten in dem Fall, dass die Asymmetrie der Kohlenstoffatome nicht gänzlich aufgehoben wird, wie folgende Thatsachen erweisen:

Das active Asparagin giebt die active Asparaginsäure. Aus beiden wird die linksdrehende Aepfelsäure erhalten [6]).

Die Rechtsweinsäure giebt bei Reduction Rechtsäpfelsäure [7]).

---

[1]) Pasteur: Annal. de Chim. et Phys. [3] **34**, 52. — [2]) Pasteur: Annal. de Chim. et Phys. [3] **31**, 90. — [3]) Bremer u. van't Hoff: Berl. Ber. **9**, 215. — [4]) Würtz: Dictionnaire, 236. — [5]) Le Bel: Bull. soc. chim. **22**, 342. — [6]) Pasteur: Annal. de Chim. et Phys. [3] **38**, 457. — [7]) Bremer: Berl. Ber. **8**, 861, 1594.

Mannit, Glucose und Laevulose geben bei Oxydation active Zuckersäure [1]).

Glucose giebt bei Reduction Mannit [2]), Lactose Dulcit [3]).

Die Zuckersäure wird zu Rechtsweinsäure oxydirt [4]).

Bei einzelnen Fällen jedoch, in welchen die Asymmetrie der Kohlenstoffatome des Derivates erhalten bleibt, geht die optische Activität der Muttersubstanz verloren, wie folgende Beispiele zeigen:

Die von Kekulé [5]) durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die active Aepfelsäure erhaltene Brombernsteinsäure $(CO_2H)\,CHBr.CH_2\,(CO_2H)$ ist inactiv.

Die Rechtsweinsäure giebt bei Erhitzung inactive Brenzweinsäure: $(CH_3)\,CH\,(CO_2H).CH_2.CO_2H$ [6]).

Dulcit und Lactose geben bei Oxydation inactive Schleimsäure $(CO_2H)\,(CHOH)_4\,(CO_2H)$ [7]).

Aus den zuletzt angeführten Beispielen geht hervor, dass man den oben angeführten Satz: „Jede optisch active Kohlenstoffverbindung enthält mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom“ nicht verallgemeinern darf zu der Regel: Jede Kohlenstoffverbindung, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, ist optisch activ. Auf welche Weise der Umstand, dass Kohlenstoffverbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen keine optische Activität besitzen, erklärt werden kann, wird weiter unten zur Sprache kommen.

Das optische Drehungsvermögen, welches bestimmte in Lösung befindliche Kohlenstoffverbindungen zeigen, muss eine Eigenschaft des betreffenden Molecüles sein und kann nicht auf einer geometrischen Gruppirung der einzelnen Molecüle beruhen, da unsere wohlbegründeten Vorstellungen über den Zustand der Körper in Lösung jede Gesetzmässigkeit der Anord-

---

[1]) Liebig: Annal. Chem. Pharm. **113**, 4; Bouchardat: Annal. de Chim. et Phys. [4] **27**, 70. — [2]) Linnemann: Annal. Chem. Pharm. **123**, 136. — [3]) Bouchardat: a. a. O. — [4]) Liebig: Annal. Chem. Pharm. **113**, 1. — [5]) Annal. Chem. Pharm. **130**, 28. — [6]) Pasteur: Annal. de Chim. et Phys. [3] **31**, 90. — [7]) Bouchardat: Annal. de Chim. et Phys. [4] **27**, 70.

nung der Molecüle ausschliessen. Wir haben jedoch über die räumliche Gruppirung der componirenden Elemente dieser Molecüle, der Atome, bestimmte Anschauungen gewonnen, welche uns gestatten das Molecül als ein stabiles System von Massenpunkten zu betrachten und demnach dasselbe in Bezug auf seine Gestaltung mit der durch diese Massenpunkte bestimmten stereometrischen Figur zu identificiren.

Mit Zugrundelegung dieser Anschauungsweise lässt sich die vollkommene Analogie der Ursächlichkeit des optischen Drehungsvermögens nachweisen, welches gewisse Krystalle und die Lösungen der optisch activen Kohlenstoffverbindungen zeigen.

Arago machte zuerst die Entdeckung, dass ein polarisirter Lichtstrahl, der durch eine senkrecht zur Hauptaxe geschliffene Platte eines Krystalles von Quarz oder Bergkrystall gegangen ist, nach der Zurückführung der circularpolarisirten Componenten auf den Strahl von einer Schwingungsrichtung beim Austritt aus dem Krystall in der Weise verändert erscheint, dass die resultirende Schwingungsebene nicht mehr die des eintretenden Strahles ist, sondern gegen die letztere eine Drehung erlitten hat, deren Grösse man bei homogenem, parallelem Licht erkennt durch die Drehung des Analysators, welche nothwendig ist um das bei gekreuzter Stellung der beiden Nicol'schen Prismen helle Gesichtsfeld dunkel erscheinen zu lassen. Während Quarzplatten von gewisser Dicke die Polarisationsebene um eine bestimmte Grösse nach rechts drehen, haben andere Platten die Eigenschaft, bei gleicher Dicke eine gleich grosse Drehung der Polarisationsebene nach links hervorzubringen. Im entgegengesetzten Sinne drehende Platten gehören immer verschiedenen Krystallindividuen an, welche in Bezug auf gewisse Flächen als rechts oder links gebildete Körper erscheinen.

Im Jahre 1830 erkannte Naumann das eigenthümliche Bildungsgesetz der Quarzkrystalle, indem er nachwies, dass die hexagonale Krystallreihe dieses Minerales nicht holoëdrisch, sondern nach dem Gesetz der trapezoëdrischen Tetartoëdrie ausgebildet ist. Durch diese Ausbildungsweise entstehen Formen, welche keine Symmetrieebene besitzen, so dass je zwei Krystall-

individuen als rechts und links gebildet in Correlation zu einander stehen. Solche Krystalle bezeichnet der genannte Forscher als enantiomorphe.

Dass die optischen Eigenschaften des Quarzes in der That mit der erwähnten Ausbildungsweise und der damit verbundenen asymmetrischen Anordnung der Molecüle im Krystall in ursächlichem Zusammenhang stehe, bewies Airy ((Airy'sche Spiralen).

Lange Zeit blieb der Quarz der einzige Repräsentant der festen, krystallinischen Körper, welche optisches Drehungsvermögen zeigen, obgleich in der Zwischenzeit eine nicht unbedeutende Zahl von kohlenstoffhaltigen Verbindungen bekannt geworden war, welche in Lösung befindlich gleichfalls Circularpolarisation zeigten. Im Jahre 1853 machte Rammelsberg die Entdeckung, dass an den regulären Krystallen des Natriumchlorates neben den Flächen des Tetraëders auch die Flächen eines Pentagondodekaëders vorkommen, und zwar desselben, welches eine am Eisenkies sehr gewöhnliche Form ist.

Diese beiden Formen sollten sich aber nach den bisher erkannten Gesetzmässigkeiten der Hemiëdrie gegenseitig ausschliessen. Wie nun Marbach im folgenden Jahre nachwies, besitzt das Natriumchlorat die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Er erkannte zugleich, dass durch das Zusammenvorkommen der beiden hemiëdrischen Ausbildungsweisen des regulären Krystallsystems bei den Krystallindividuen dieses Körpers ebenfalls der Enantiomorphismus zur Geltung kommt und dass es dieser Thatsache entsprechend rechts und links drehende Individuen giebt.

Während der Quarz als optisch einaxiges Medium die Circularpolarisation nur in der Richtung der Hauptaxe zeigt, dreht das Natriumchlorat als isotrope Materie die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark beim Durchgange des Strahles in beliebiger Richtung, sobald die Dicke der durchlaufenen Schicht die gleiche bleibt. Im Jahre 1855 reihte Marbach gelegentlich einer Untersuchung über das optische Verhalten regulärer Krystalle den circularpolarisirenden festen Körpern weiter ein

das Natriumbromat und das Uranylnatriumacetat. Die beiden letztgenannten Substanzen zeigen in ihren Krystallen nur die durch die geneigtflächige Hemiëdrie bedingten Formen. Die Krystalle erscheinen demnach nicht als enantiomorphe; gleichwohl kann man rechts und links drehende Individuen unterscheiden, die sich aber in ihrer äusseren Erscheinungsweise gleichen.

Noch in demselben Jahre wies Naumann nach, dass die Krystallreihe des Natriumchlorates nicht als eine hemiëdrische, sondern als eine tetartoëdrische zu betrachten sei, wonach das Zusammenvorkommen des Tetraëders und Pentagondodekaëders gesetzmässig erscheint.

Seitdem ist die Zahl der mit optischem Drehungsvermögen begabten festen Körper beträchtlich vermehrt worden. Nicht alle hierher gehörigen Krystalle erscheinen jedoch enantiomorph. Da aber sämmtliche bisher bekannte Substanzen, deren Krystalle einer enantiomorphen Hemiëdrie oder Tetartoëdrie angehören und entweder regulär oder optisch einaxig sind, die Erscheinung der Circularpolarisation zeigen, so sind wir nach Groth berechtigt, die Eigenschaft in ursächlichen Zusammenhang mit der erwähnten Ausbildungsweise zu bringen und solche Krystallreihen, welche Circularpolarisation zeigen, ohne der Bedingung des Enantiomorphismus zu genügen, dennoch den Gesetzmässigkeiten enantiomorpher Hemiëdrie oder Tetartoëdrie zu unterstellen, indem die den Enantiomorphismus bedingenden Flächen in der betreffenden Krystallreihe als nicht beobachtet erwähnt werden, so dass nicht nur die Möglichkeit, sondern sogar die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens solcher Flächen aufrecht erhalten bleibt.

Dass die Circularpolarisation durchaus nur abhängig ist von der Krystallform und nicht von der chemischen Qualität des optisch activen Körpers ist erwiesen durch die Beobachtung, dass derartige feste Körper, sobald sie in Lösung befindlich sind, keine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen.

Die berühmte Erklärung der Circularpolarisation durch Fresnel ist mehr eine Erklärung der Modalität als der Cau-

salität dieser Erscheinung. Der Umstand, dass enantiomorphe Krystalle gegenüber den holoëdrisch ausgebildeten Krystallen desselben Systems eine eigenthümliche Asymmetrie in Bezug auf die räumliche Vertheilung der krystallographischen Elemente zeigen, ist jedenfalls die Ursache dieser bemerkenswerthen Erscheinung. Die den Enantiomorphismus bedingenden Flächen zeigen gewissermaassen eine spiralförmige Anordnung in Bezug auf die Hauptaxe des Krystalles. Construirt man nämlich die Durchschnittspunkte der krystallographischen Normalen der genannten Flächen [der Senkrechten vom Durchschnittspunkt der Krystallaxen auf die Flächen] mit einem Rotationscylinder, dessen Axe der Hauptaxe des Krystalles parallel ist, und betrachtet die Durchschnittscurven von den durch je zwei Normalen bestimmten Ebenen mit diesem Cylinder, so erhält man aus einzelnen Ellipsenabschnitten bestehende gebrochene Curven, welche spiralartig gewunden erscheinen, und zwar bei dem einen Krystall mit rechtsseitiger, bei dem correlaten mit linksseitiger Drehung. Ein idealer Krystall derselben Combination, bei welchem die hemiëdrischen und tetartoëdrischen Flächen nicht als solche, sondern als die entsprechende holoëdrische Form auftreten, liefert bei der gleichen Construction spiralförmige Curven von beiderlei Drehung, welche zu je zwei symmetrisch gelegen sind.

Mit dieser einseitig spiralartigen Anordnung der Flächen in den enantiomorphen Krystallen ist jedenfalls eine entsprechende asymmetrische Anordnung der Molecüle verbunden, wodurch die Circularpolarisation des durch das Medium hindurchgegangenen Lichtstrahls bedingt ist.

Man hat ja bereits circularpolarisirende Medien künstlich hergestellt, z. B. durch schraubenförmig über einander geschichtete Glimmerlamellen.

Die mit Rechtsdrehung aufgeschichtete Combination zeigt Circularpolarisation nach rechts, die mit Linksdrehung nach links.

Es ist nun wohl gestattet, das Verhalten eines Krystallindividuums zu vergleichen mit dem des Individuums *κατ' ἐξοχήν*, des chemischen Molecüles.

In dem asymmetrischen Kohlenstoffatom haben wir ein Medium, welches sich durch die schraubenförmige Anordnung seiner kleinsten Theile, der Atome, auszeichnet.

Wenn wir die für die Gleichgewichtslage der Atome nach den vorhergehenden Betrachtungen (Seite 17 u. 18) erhaltenen Bilder der Combinationen $C(R^1)_2R^2R^3$ und $CR^1R^2R^3R^4$ nach der Methode der darstellenden Geometrie construiren, so erhalten wir Fig. 36 als Bild der ersten und Fig. 37 und 38 als enantiomorphe Bilder der zweiten Combination [1]). Die mit A und B bezeichneten Ecken sind gleich im ersten, ungleich im zweiten Falle.

Werden drei zu einander senkrechte Axen angenommen, deren eine in der Richtung P liegt und parallel ist mit AB, so

Fig. 36.

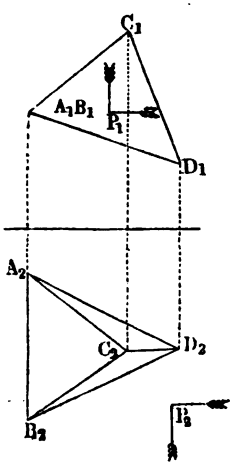



Fig. 37.

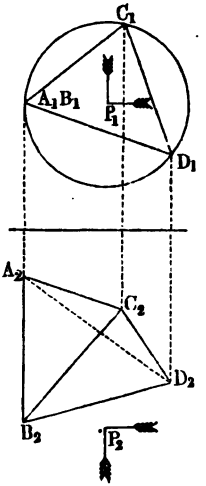
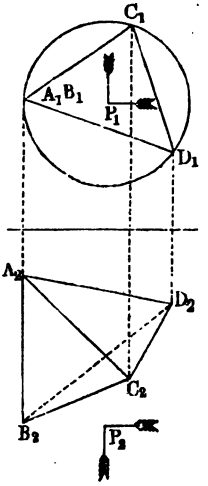



Fig. 38.




ist ersichtlich, dass in den Richtungen der beiden anderen Axen die vier Gruppen A, B, C, D in allen drei Figuren nicht spiralförmig angeordnet sind, da sich A und B in Normalebenen der betreffenden Axen befinden. In der Richtung P findet auch bei

[1]) Vgl. die Modelle 57, 58 u. 59, Anhang VI.

Fig. 36 keine spiralförmige Anordnung der Gruppen statt, da C und D in der Symmetrieebene des Tetraëders liegen, welche normal zu AB und mithin auch zu P ist.

Anders verhalten sich die in Fig. 37 und 38 dargestellten Tetraëder. Sie besitzen beide in der Richtung P eine spiralförmige Anordnung der Gruppen und wir bemerken, dass, wenn in Fig. 37 die Gruppen in einer rechtsseitigen Schraubenlinie in der Richtung P angeordnet sind, dieselben Gruppen in Fig. 38 in derselben Richtung in linksseitiger Schraubenlinie auf einander folgen.

Wenn man sich den polarisirten Lichtstrahl in ein so gestaltetes Molecül in irgend einer Richtung eintretend vorstellt, so kann man denselben in drei Componenten nach den drei zu einander senkrecht angenommenen Axen zerlegen. Nur die Componente, welche sich in der Richtung P bewegt, kann betreffs der Lage der Polarisationsebene eine Aenderung erleiden, welche in einer Drehung nach rechts oder nach links besteht.

Wenn in der Richtung P die Gruppen in rechtsseitiger Schraubenlinie angeordnet sind, so ist dies auch in der entgegengesetzten Richtung —P der Fall, so dass ein polarisirter Lichtstrahl, welcher eine beliebige Richtung gegen P hat, stets in demselben Sinne gedreht erscheint.

Das Molecül, welches in Fig. 37 dargestellt ist, ist isomer dem in Fig. 38 dargestellten. Das letztere wird sich beim Durchgange des polarisirten Lichtstrahles in vollkommen entgegengesetzter Weise verhalten, so dass, wenn im ersten Fall eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts bewirkt wird, im zweiten Falle eine gleich grosse Drehung nach links eintritt.

In dem Falle also, wo an ein Kohlenstoffatom vier von einander verschiedene Atome oder Atomcomplexe angelagert sind, lässt unsere Hypothese die Möglichkeit optischer Activität der betreffenden Combination erwarten. Die beiden möglichen Isomeren werden gleich grosses aber dem Zeichen nach entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.

Die Anwendung der gewonnenen Resultate auf Combinationen, welche mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, gestaltet sich sehr einfach.

Die Formel $C(R^1R^2R^3)\,C(R^4R^5R^6)$ führt zu vier Isomeren, deren Symbole wir nach den Seite 8 gemachten Bemerkungen bezeichnen mit:

$$\begin{array}{cccc} +(A) & +(A) & -(A) & -(A) \\ +(B) & -(B) & +(B) & -(B). \end{array}$$

Bezeichnen wir das optische Drehungsvermögen des einen asymmetrischen Kohlenstoffatomes, an welches die Gruppenreihe (A) angelagert ist, mit dem Symbol $+A$ oder $-A$, je nach der positiven oder negativen Aufeinanderfolge der Gruppen und analog das optische Drehungsvermögen des zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatomes mit $+B$ oder $-B$, so erhalten wir als Ausdruck des Drehungsvermögens der vier Isomeren die Symbole:

$$1)\ A+B,\quad 2)\ A-B,\quad 3)\ -A+B,\quad 4)\ -A-B.$$

Hieraus ersieht man, dass die Isomeren in Bezug auf ihr optisches Drehungsvermögen paarweise zusammengestellt werden können, indem 1) und 4) sowohl als 2) und 3) gleiches aber dem Zeichen nach entgegengesetztes Rotationsvermögen zeigen.

In dem Falle einer symmetrischen Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen bestehen nur drei Isomere, deren Drehungsvermögen sein würde:

$$1)\ A+A=2A,\quad 2)\ A-A=0,\quad 3)\ -A-A=-2A.$$

In dem unter 2) verzeichneten Falle fehlt das optische Drehungsvermögen gänzlich, obgleich die betreffende Combination asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Wir wollen diesen Fall, wo die durch ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome veranlasste optische Activität durch das gleiche aber entgegengesetzte Drehungsvermögen eines zweiten oder mehrerer asymmetrischen Kohlenstoffatome aufgehoben wird, ein Fall, der nur bei der Symmetrie der Formel stattfinden kann, den neutralen Fall nennen.

Die Weinsäuren bieten für das eben Gesagte ein vollkom-

menes Beispiel dar. Die Formel dieser Körper ist symmetrisch und enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome:

$$(CO_2H)\ CH(OH)\ .\ CH(OH)\ (CO_2H).$$

In der That sind die drei Isomeren dieser Formel bekannt: die Rechts- und Linksweinsäure mit gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen und die optisch inactive Weinsäure.

Bei Combinationen mit drei und mehr asymmetrischen Kohlenstoffatomen wiederholen sich die angestellten Betrachtungen in ganz analoger Weise. Bei Anwendung des entsprechenden Ausdrucks für das optische Drehungsvermögen der einzelnen Kohlenstoffatome ersieht man, dass die folgende Regel stets aufrecht erhalten bleibt: Die Isomeren gehören paarweise zusammen, indem je zwei die gleiche aber entgegengesetzte optische Activität zeigen.

Die Verschiedenheit der isomeren Körper von gleicher Formel, deren Zahl mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molecül so ausserordentlich schnell steigt, wird bei dem gänzlichen Mangel chemischer Unterscheidungsmerkmale und der oft vollkommenen Aehnlichkeit gewisser physikalischer Eigenschaften demnach am leichtesten aus der Verschiedenheit des optischen Drehungsvermögens erkannt werden. Es sind auch schon einzelne Gruppen von Körpern derselben chemischen Formel bekannt, deren Unterscheidungsmerkmal einzig und allein in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht besteht.

So z. B. die Körper der Traubenzuckergruppe von der Formel

$$CH_2(OH)\ (CH.OH)_4\ COH.$$

Unsere Hypothese führt zu $2^4 = 16$ Isomeren von dieser Formel, von denen je zwei gleiches und entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen werden.

Man kennt bereits mehrere Körper dieser Formel, welche auf ihre optische Activität genauer untersucht sind: die Dextrose, Laevulose und Lactose [1]).

Ferner die von Gorup-Besanez bei Oxydation des Man-

[1]) Vergl. S. 27.

nits erhaltene Mannitose, welche optisch inactiv zu sein scheint [1]). Bouchardat [2]) führt sogar acht isomere Glucosen an.

Die Isomerie der Mannit-, Glucon- und Dextronsäure, welche sämmtlich der Formel

$$(CO_2H)(CH.OH)_4CH_2(OH)$$

angehören findet höchst wahrscheinlich ihre Erklärung durch die Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Von der symmetrischen Formel des Mannits existiren $2(2^2+1)=10$ Isomere, deren Drehungsvermögen sein werden: $2(A+B)$ und $-2(A+B)$, $2(A-B)$ und $-2(A-B)$, $2A$ und $-2A$, $2B$ und $-2B$.

Ausser diesen acht optisch activen Isomeren sind noch zwei inactive möglich. Durch unsere Hypothese wird nicht nur zunächst die Isomerie des Mannits und Dulcits erklärt, sondern auch die im Verhältniss zu der Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome geringfügige optische Activität der genannten Körper. Jedenfalls findet hier eine theilweise Neutralisation des verschiedenen Drehungsvermögens statt, welches jedes einzelne asymmetrische Kohlenstoffatom für sich dem Molecül verleihen würde. In der That, wird die Symmetrie der Formel zerstört, welche die theilweise Neutralisation bewirkt, so vermehrt sich das Drehungsvermögen, wie durch das Verhalten des Mannitans, sowie der Nitro- und Acetylderivate des Mannits erwiesen wird.

Durch die symmetrische Formel:

$$(CO_2H)(CH.OH)_4(CO_2H)$$

wird die Isomerie der Zuckersäure, Schleimsäure und Isoschleimsäure erklärt, sowie auch die optische Activität der ersteren. Die Schleimsäure und Isoschleimsäure, welche beide optisch inactiv sind, stellen die beiden möglichen inactiven Isomeren der obigen Formel dar.

Die angeführten Beispiele könnten noch durch zahlreiche Analogien vermehrt werden. Es sei hier nur noch Gelegenheit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 257.

[2]) Ann. Chim. Phys. [4], **27**, 70.

genommen, die Schwierigkeiten zu betrachten, welche sich der Darstellung von optisch activen Körpern entgegenstellen, wenn man als Ausgangsmaterial inactive Körper wählt.

Geht man von einer inactiven Substanz aus, deren Formel kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wird, um zu einem optisch activen Derivat zu gelangen, es erforderlich sein, durch eine Reaction irgend welcher Art Asymmetrie der Kohlenstoffatome herbeizuführen. Mag nun diese Reaction in einer Addition oder Substitution bestehen, im Allgemeinen werden sich gleiche Mengen von Isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen bilden, so dass eine optisch inactive Mischung entsteht.

Als Beispiel sei die Addition von Brom an Maleïn- und Fumarsäure angeführt. Die folgenden Symbole für die beiden Säuren sind nach der S. 13 gemachten Bemerkung wohl ohne Weiteres verständlich.

Wir haben für die Maleïnsäure die Symbole:

$$\frac{H \qquad CO_2H}{H \qquad CO_2H} \quad \text{oder} \quad \frac{CO_2H \qquad H}{CO_2H \qquad H},$$

da wir wegen der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe in ihr Anhydrid übergeht, die Carboxylgruppen benachbart annehmen müssen.

Für die Fumarsäure ergeben sich die Symbole:

$$\frac{H \qquad CO_2H}{CO_2H \qquad H} \quad \text{oder} \quad \frac{CO_2H \qquad H}{H \qquad CO_2H}.$$

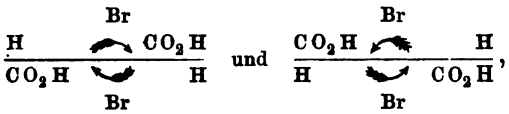
Bei der Addition von Brom entstehen aus der Maleïnsäure die Säuren:

$$\frac{H \overset{Br}{\curvearrowright} CO_2H}{H \underset{Br}{\curvearrowright} CO_2H} \quad \text{und} \quad \frac{CO_2H \overset{Br}{\curvearrowright} H}{CO_2H \underset{Br}{\curvearrowright} H}.$$

Diese beiden Symbole sind aber identisch und bezeichnen ein und dieselbe Dibrombernsteinsäure, welche optisch inactiv ist, da die Activität, welche die Asymmetrie des einen Kohlenstoffatomes veranlasst, aufgehoben wird durch das gleich grosse aber entgegengesetzte Rotationsvermögen des zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatomes, an welches dieselben Gruppen in entgegen-

gesetzter Reihenfolge angelagert sind. Die aus Maleïnsäure entstehende Dibrombernsteinsäure ist ein Beispiel des neutralen Falles und ein Analogon der optisch inactiven Weinsäure.

Die Fumarsäure liefert bei Addition von Brom die Säuren:




das heisst ein Gemisch von zwei Dibrombernsteinsäuren, welche gleiche aber entgegengesetzte optische Activität besitzen. Da nun a priori angenommen werden muss, dass beide Modificationen in gleicher Menge entstehen, so kann die resultirende Mischung optische Activität nicht besitzen. Die aus Furmarsäure entstehende Dibrombernsteinsäure entspricht der ebenfalls optisch inactiven Traubensäure.

Die Trennung zweier solcher in einer optisch inactiven Mischung befindlichen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen begabter Isomeren gehört bei der vollkommenen Uebereinstimmung ihres chemischen Charakters zu den schwierigsten Problemen. Es ist bis jetzt nur ein einziges Beispiel einer solchen Trennung auf directem Wege bekannt. Die Traubensäure, welche wir mit Sicherheit als ein Gemisch der beiden activen Weinsäuren ansprechen können, liefert mit Natrium und Ammon ein Salz der Formel $C_4H_4O_6NaNH_4$.

Dieses Salz kann in Krystallen des rhombischen Systemes erhalten werden, welche den Gesetzmässigkeiten der Hemiëdrie unterworfen sind und in Folge dessen die Erscheinung des Enantiomorphismus erkennen lassen. Wie sich nun ergeben hat, dreht die Lösung der Krystalle der einen Art die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, während die Lösung der zu diesen enantiomorphen Krystalle eine Drehung der Polarisationsebene nach links hervorbringt. Die aus beiden Arten der Krystalle abgeschiedenen Säuren verhalten sich analog und erweisen sich als identisch mit der Rechts- und Linksweinsäure. Bei der Krystallisation des erwähnten Doppelsalzes wird also

die optisch inactive Traubensäure in ihre Componenten, die beiden activen Weinsäuren, gespalten.

Eine solche Spaltung durch Krystallisation findet aber in allen anderen Fällen nicht statt, im Gegentheil scheint die Trennung der beiden entgegengesetzt activen Componenten einer inactiven Mischung noch erschwert zu werden durch den Umstand, dass die mit entgegengesetzter optischer Activität begabten Molecüle eine gewisse gegenseitige Bindungsfähigkeit zeigen [1]).

Die chemische Identität der beiden activen Weinsäuren, welche sich in allen ihren Verbindungen mit optisch inactiven Substanzen darthut, hört auf, sobald optisch active Substanzen in Wirkung treten. So verbindet sich z. B. das saure Ammonsalz der Rechtsweinsäure mit dem sauren Ammonsalz der Linksäpfelsäure zu einem leicht krystallisirenden Doppelsalze. Das saure Ammonsalz der Linksweinsäure ist dagegen nicht fähig mit dem sauren Ammonsalz der Linksäpfelsäure eine Verbindung einzugehen.

Die Rechtsweinsäure bildet mit Linksasparagin eine krystallisirbare Verbindung, die Linksweinsäure lässt sich mit Asparagin nicht vereinigen und andere Beispiele mehr [2]).

Diese offenbare gegenseitige Bindungsfähigkeit entgegengesetzt activer Molecüle, welche deren directe Trennung erschwert, giebt vielleicht ein Mittel an die Hand, auf Umwegen zu einer solchen Trennung zu gelangen. Bringt man z. B. in eine active Mischung von n Molecülen einer rechtsdrehenden Säure mit n Molecülen derselben linksdrehenden Säure n Molecüle einer rechtsdrehenden Base, so wird diese sich mit der linksdrehenden Säure vereinigen und das entstandene Salz könnte durch Krystallisation von der nicht in Verbindung gegangenen rechtsdrehenden Säure abgeschieden werden.

---

[1]) Bemerkenswerthe Analogie zu dieser Beobachtung zeigt der Umstand, dass circularpolarisirende Krystalle das Bestreben zeigen in symmetrischer Verwachsung aufzutreten; vergl. P. Groth „über symmetrische Verwachsungen circularpolarisirender Krystalle“: Pogg. Annal. **158** [1876], 214. — [2]) Kekulé: Lehrb. d. org. Chemie II, 196.

Wenn man andererseits ausgeht von einem inactiven Körper, der asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und dessen Inactivität auf der Symmetrie der Formel beruht, so könnte man hoffen durch Zerstörung der Symmetrie der Formel zu einem optisch activen Derivate zu gelangen. Als Beispiel diene der Erythrit:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH).$$

Derselbe ist inactiv, weil Gleichgewicht zwischen den entgegengesetzten Activitäten besteht, deren Veranlassung die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sind. Durch Behandlung mit Ameisensäure bei höherer Temperatur hat Henninger[1]) aus dem Erythrit ein Glycol der Formel $C_4H_6(OH)_2$ erhalten. Die Constitution des letzteren wird wohl am einfachsten durch die folgende Gleichung erklärt:

$$CH_2(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CH_2(OH) + HCO_2H$$
$$= CO_2 + 2H_2O + CH_2(OH) . CH(OH) . CH = CH_2.$$

Hierbei verliert die vorher symmetrische Formel ihre Symmetrie ohne dass die Asymmetrie des einen Kohlenstoffatomes verschwindet und man könnte optische Activität des Derivates erwarten. Allein bei ihrer Oxydation greift die Ameisensäure den Erythrit gemäss der Symmetrie seiner Formel von beiden Seiten an und zwei Molecüle desselben werden in verschiedener Weise verändert.

$$CH_2(OH) . \underset{+\bar{A}}{CH(OH)} . \underset{-\bar{A}}{CH(OH)} . CH_2(OH)$$

giebt

$$CH_2(OH) . \underset{+\bar{A}'}{CH(OH)} . CH = CH_2$$

und

$$CH_2 = CH . \underset{-\bar{A}'}{CH(OH)} . CH_2OH.$$

Das heisst man erhält gleiche Mengen von Isomeren mit entgegengesetzter optischer Activität, welche abermals eine inactive Mischung geben.

---

[1]) Berl. Ber. **5**, 1059.

In einzelnen Fällen ist es jedoch wirklich gelungen, verschiedene Modificationen optisch activer Körper in einander überzuführen. So erhielt Pasteur [1]) beim Erhitzen von rechtsweinsaurem Cinchonin Traubensäure, welche nach oben erwähnter Weise in Rechts- und Linksweinsäure gespalten werden kann. Das Problem der Darstellung einer optisch activen Substanz aus ihren Elementen wurde gelöst von Jungfleisch [2]). Derselbe erwies, dass die aus Aethylen, durch Aethylenbromür, Aethylencyanür, Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure erhaltene Weinsäure ein Gemenge von Traubensäure und inactiver Weinsäure ist. Erstere lässt sich nach bekannter Weise in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Durch diese Thatsache ist die vielfach gehegte Meinung, dass nur der organische Lebensprocess Kohlenstoffverbindungen, welche mit optischer Activität begabt sind, liefern könne, widerlegt.

Als Schlussfolgerung aus dem Gesagten lassen sich nun folgende Sätze aufstellen:

1) Jede Kohlenstoffverbindung, welche in Lösung befindlich optisches Drehungsvermögen zeigt, enthält ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome.

2) In vielen Fällen genügt die Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen nicht, um die optische Activität erscheinen zu lassen. So z. B. kann bei einer Combination von symmetrischer Formel die Asymmetrie von Kohlenstoffatomen mit optischer Inactivität folgerichtig verbunden sein (neutraler Fall). Ferner kann die optisch inactive Substanz aus einem Gemisch gleicher Mengen isomerer activer Verbindungen bestehen, deren Drehungsvermögen gleich und entgegengesetzt ist. Endlich scheint es, dass nicht nur die Verschiedenheit der an den asymmetrischen Kohlenstoff angelagerten Gruppen, sondern auch deren Specialcharakter von Einfluss auf die Grösse des resultirenden Drehungsvermögens ist.

Zum Schluss möge andeutungsweise noch eine zweite Mög-

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. **88**, 211.

[2]) Compt. rend. **76**, 286; Bull. soc. chim. **19**, 194.

lichkeit der optischen Activität erwähnt werden, welche nicht auf dem Vorkommen asymmetrischer Kohlenstoffatome beruht. Wir haben im ersten Abschnitt (S. 14) gesehen, dass in dem Falle doppelter gegenseitiger Bindung von zwei Kohlenstoffatomen, sei dieselbe direct oder durch Vermittelung mehrerer unter einander doppelt gebundener Kohlenstoffatome bewirkt, zwei Isomere der betreffenden Formel existiren, wenn die Gruppen, welche die beiden freien Valenzen jedes Kohlenstoffatomes am Ende der Kette sättigen, von einander verschieden sind. Wenn die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den beiden äussersten Gliedern der Kette eine ungerade ist, so sind die betreffenden Isomeren durch zwei enantiomorphe Figuren dargestellt. In letzterem Falle bilden die Gleichgewichtslagen der vier angelagerten Gruppen die Ecken eines asymmetrischen Tetraëders [1]), so dass man zufolge der S. 36 erörterten Ueberlegungen für diesen Fall optische Activität der betreffenden Combinationen erwarten dürfte.

[1]) Vergl. Anhang VII.

# Anhang.

Zur Erleichterung der Vorstellung ist es erforderlich, die im ersten Abschnitt beschriebenen Figuren durch Modelle sich zur directen Anschauung zu bringen. In den folgenden Figuren sind die Netze der betreffenden sterischen Figuren entworfen. Dieselben werden am besten aus mässig dickem Cartonpapier ausgeschnitten. Die punktirten Linien werden mit einem scharfen Federmesser vorsichtig angeritzt. Durch Umknicken längs der geritzten Linien wird die Figur räumlich zusammengebracht und durch Festkleben der seitlich angebrachten Ausschnitte an die innere Seite der Flächen zusammengehalten. Die obere Seite des Netzes bildet alsdann die Aussenflächen der entstehenden Figur.

I. Ohne auf die geometrische Form des Tetraëders Rücksicht zu nehmen, soll zunächst dargethan werden, dass vier verschiedene Gruppen sich unter sonst gleichen Verhältnissen in zwei verschiedenen Reihenfolgen anordnen können. Die Verschiedenheit der Gruppen wird angedeutet durch verschiedene Farben, z. B. weiss, schwarz, roth und blau. Das Tetraëder sei ein reguläres, die einzelnen Flächen also gleichseitige Dreiecke. Der weisse Carton wird in der der Fig. 39 und 40 dargestellten Weise mit farbigem Papier beklebt (die Buchstaben sind die Anfangsbuchstaben der betreffenden Farben). Fig. 39 und 40 liefern alsdann zwei Tetraëder, welche zwar in Bezug auf ihre geometrische Gestalt identisch sind, nicht aber in Bezug auf die Reihenfolge der durch Farben unterschiedenen

Ecken. Das eine ist das Spiegelbild des anderen. Einfacher gestaltet sich das Modell, wenn die in gleicher Anzahl vorhandenen Elemente des Tetraëders vertauscht werden, z. B. die

Fig. 39.

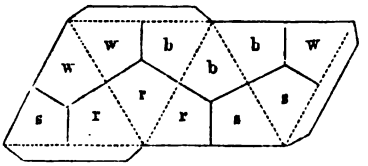
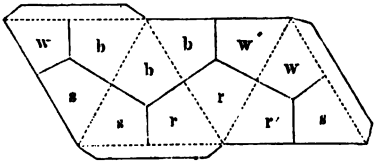



Fig. 40.




Ecken mit den Flächen. Fig. 41 und 42 liefern zwei Tetraëder, welche in Bezug auf die Reihenfolge der durch Farben ausgezeichneten Flächen nicht identisch sind.

II. Das der Fig. 13 entsprechende Modell würde schwierig von festem Zusammenhalt dargestellt werden können. Da es

Fig. 41.

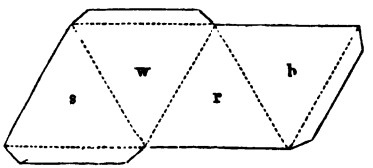
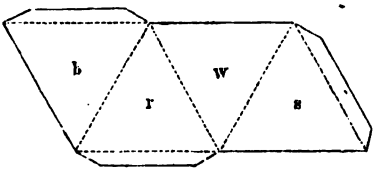



Fig. 42.




nur darauf ankommt, die verschiedenartige Reihenfolge in der räumlichen Anordnung der Gruppen darzuthun, so können auch hier wie bei Fig. 41 und 42 die Ecken des Tetraëders mit den Flächen versauscht werden. Das einer Combination mit zwei einfach unter einander gebundenen Kohlenstoffatomen entsprechende Bild würde demnach aus zwei Tetraëdern bestehen, welche eine Fläche gemeinsam haben und so eine trigonale Pyramide (im krystallographischen Sinne des Wortes) darstellen. Die sechs Flächen dieser Figur bezeichnen die an die sechs freien Valenzen angelagerten Gruppen. Da die Combination $CR^1R^2R^3 . CR^4R^5R^6$ eben so viele Isomere liefert als $CR^1R^2R^3 . CR^1R^2R^4$, so sei der letztere Fall als der einfachere (es sind im Ganzen nur vier verschiedene Gruppen vorhanden, also auch nur vier verschiedene Farben nöthig) in Betracht gezogen.

Fig. 43, 44, 45, 46 liefern die Symbole der vier Isomeren der Combination $C R^1 R^2 R^3 . C R^1 R^2 R^4$. Mehr als diese vier ver-

Fig. 43.

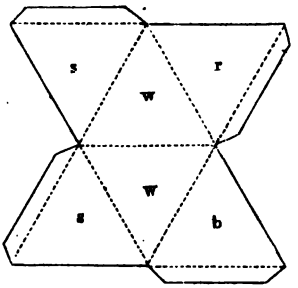
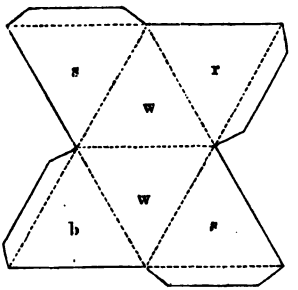



Fig. 44.




schiedenen Anordnungen sind nicht möglich, wenn man die Figuren, welche durch Drehung des oberen Tetraëders um 120° nach rechts oder links entstehen, nur als Bilder verschiedener Bewegungsphasen auffasst.

Fig. 45.

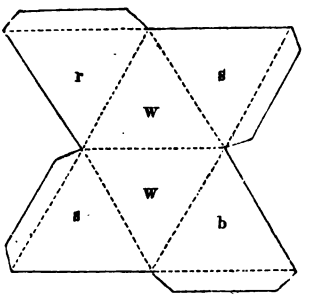
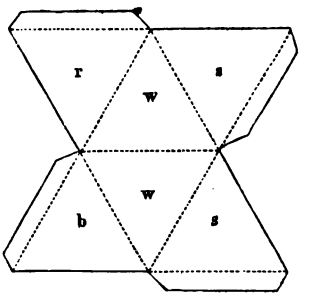



Fig. 46.




III. Fig. 47, 48, 49 stellen die drei möglichen Isomeren der symmetrischen Formel $C R^1 R^2 R^3 . C R^1 R^2 R^3$ dar. Die Netze

Fig. 47.

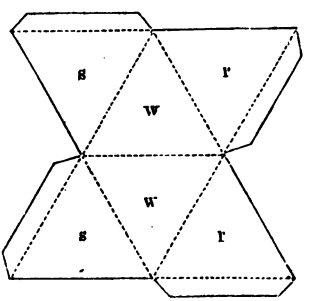
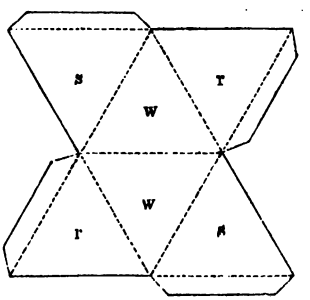
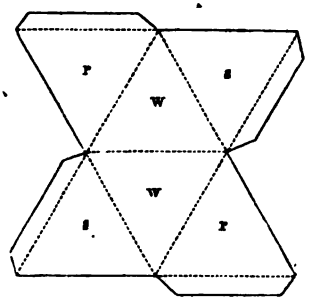



Fig. 48.



unterscheiden sich von den Fig. 43, 44, 45 und 46 durch Vertauschung von $R^4$ mit $R^3$, also von blau mit roth. Vertauscht man in Fig. 43 und 46 blau mit roth, so ist leicht einzusehen, dass die resultirenden Figuren (die eine davon ist Fig. 47) identisch sind.

Fig. 49.




IV. Um ein Modell der Combination $R^1R^2\underbrace{C=C}R^1R^2$ zu erhalten, werden zwei Tetraëder so zusammengeklebt, dass sie eine gemeinschaftliche Kante haben. Von den vier freien Ecken werden zwei, z. B. die der Gruppe $R^1$ entsprechenden, mit rother Farbe bezeichnet. Die Fig. 50 und 51 stellen die perspectivisch gezeichneten Modelle der Fumar- und Maleïnsäure dar, wenn an den mit rother

Fig. 50.

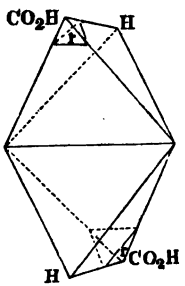
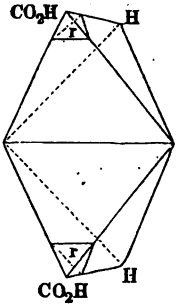



Fig. 51.




Farbe ausgezeichneten Ecken die Gruppe $CO_2H$, an den anderen H angelagert gedacht wird.

V. Die Modelle der Combination $R^1R^2\underbrace{C=C=C}R^1R^2$ bestehen aus drei in der Weise aneinander geketteten Tetraëdern, dass das mittelste je eine von zwei gegenüberliegenden Kanten mit je einem der beiden äusseren Tetraëder gemeinsam hat. Fig. 52 und 53 stellen perspectivisch gezeichnete Modelle der beiden Isomeren dar, wobei die Gruppe $R^1$ roth bezeichnet ist.

VI. Bei den folgenden Netzen stellen die schwarz aus-

gezogenen Geraden die Durchschnittslinien der Symmetrieebenen des Tetraëders mit den Flächen dar.

Fig. 52.

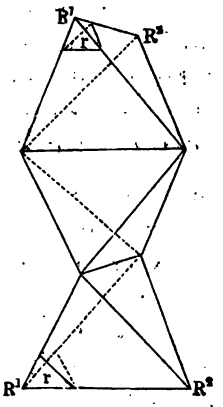
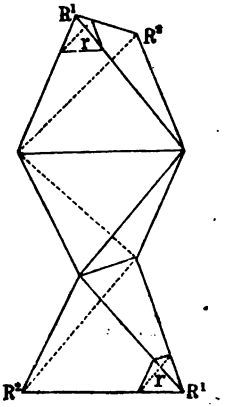



Fig. 53.




1) $C(R^1)_4$: Fig. 54. Das Netz stellt vier gleichseitige unter einander gleiche Dreiecke dar.

2) $C(R^1)_3R^2$: Fig. 55. Das Netz enthält ein gleichseitiges Dreieck (Seitenlänge a) und drei unter einander gleiche gleichschenklige Dreiecke (Schenkellänge b). b ist von a in der Weise abhängig, dass es in folgenden Grenzen eingeschlossen sein muss: $\frac{\sqrt{3}}{6}\,a < b < \infty$.

Fig. 54.

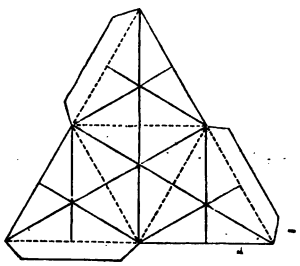
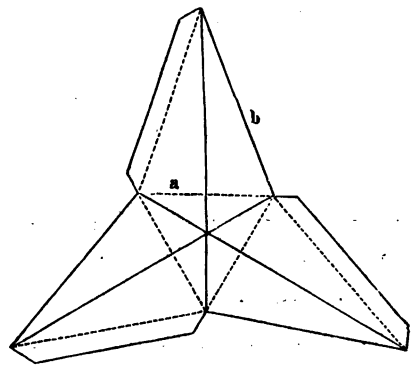


Fig. 55.



3) $C(R^1)_2(R^2)_2$: Fig. 56. Das Netz enthält im Allgemeinen zwei Paare von gleichschenkligen Dreiecken, deren Schenkel (a) gleich sind, während die Basen (b und c) ungleich sind. Es bestehen folgende Abhängigkeitsverhältnisse dieser Grössen von einander: $b < 2a$, und ausserdem noch, wenn b gewählt

Fig. 56.

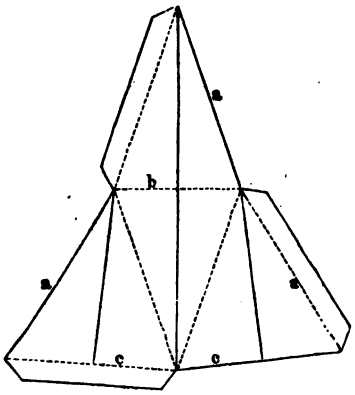
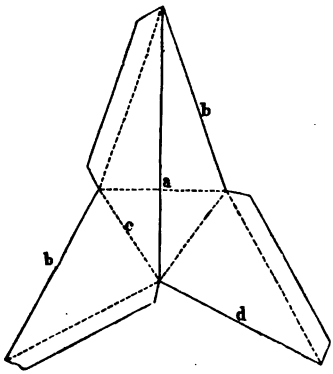



Fig. 57.




ist, $0 < c < \sqrt{4a^2 - b^2}$. Für den besonderen Fall, dass die vier gleichschenkligen Dreiecke untereinander gleich sind, ist das resultirende Tetraëder die hemiedrische Form der tetragonalen Pyramide, das tetragonale Sphenoïd.

4) $C(R^1)_2R^2R^3$: Fig. 57. Das Netz enthält zwei von einander verschiedene gleichschenklige Dreiecke, mit der gemeinschaftlichen Basis a und den Schenkeln b und c, ausserdem im Allgemeinen zwei gleiche ungleichseitige Dreiecke mit den Seiten b, c und d. Zwischen diesen Grössen besteht folgendes Abhängigkeitsverhältniss: $\frac{1}{2}a < b < \infty$ und $\frac{1}{2}a < c < \infty$, ferner, wenn $b > c$,

$$\left[\sqrt{b^2 - \frac{a^2}{4}} - \sqrt{c^2 - \frac{a^2}{4}}\right] < d < \left[\sqrt{b^2 - \frac{a^2}{4}} + \sqrt{c^2 - \frac{a^2}{4}}\right].$$

5) $CR^1R^2R^3R^4$: Fig. 58 und 59 (a. f. S.). Das Netz enthält im Allgemeinen vier ungleichseitige Dreiecke. Wenn man das Netz in der Weise zusammenfügt, dass einmal die obere Seite, das

andere Mal die untere Seite zur Aussenfläche der entstehenden Figur wird, so erhält man zwei enantiomorphe Tetraëder, welche die beiden Isomeren der oben erwähnten Combination darstellen. Das Abhängigkeitsverhältniss der im Allgemeinen von

Fig. 58.

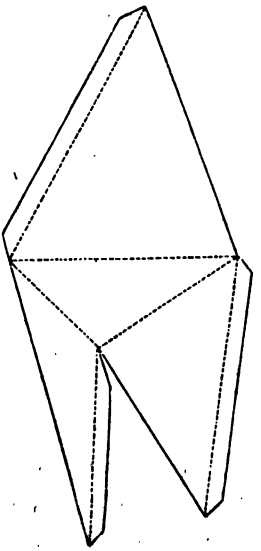
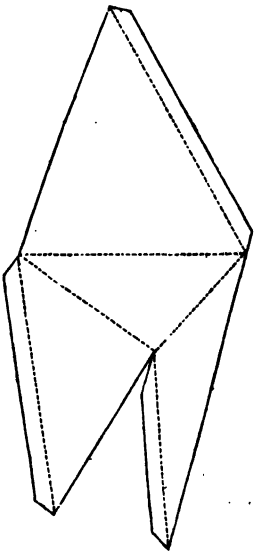


Fig. 59.



einander verschiedenen sechs Kanten des Tetraëders von einander erfordert, dass zwischen je drei von fünf beliebig gewählten zu einem Dreieck vereinigten Kanten die bekannte Relation herrscht, dass die Summe von zweien derselben stets grösser ist, als die dritte. Die sechste Kante ist alsdann zwischen zwei Grenzwerthen eingeschlossen, deren Ableitung hier zu weit führen würde. Man kann übrigens bei diesen asymmetrischen Tetraëdern noch verschiedene Abstufungen der Regelmässigkeit herrührend von der Gleichheit oder Verschiedenheit der vier aus ungleichseitigen Dreiecken bestehenden Flächen unterscheiden. Die am regelmässigsten gebildeten hierher gehörigen Körper sind mit Benutzung der Figuren 60 und 61 zu construiren. Das Netz besteht aus vier gleichen ungleichseitigen Dreiecken. Das resultirende Tetraëder hat drei Paare von gleichen gegenüberliegenden Kanten. Es ist dies die aus der

Krystallographie bekannte hemiëdrische Form der rhombischen Pyramide, das sogenannte rhombische Sphenoïd. Das Abhän-

Fig. 60.

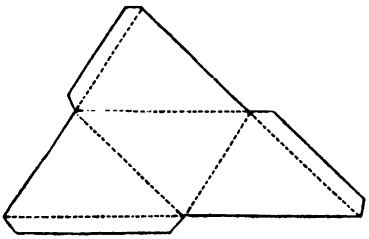
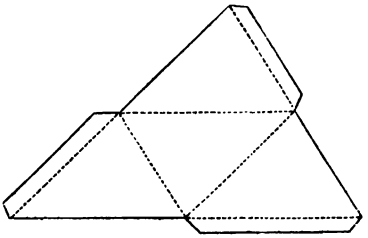


Fig. 61.



gigkeitsverhältniss der drei Seiten a, b, c von einander ist in diesem Falle ziemlich einfach, man hat nämlich:

$$a^2 + b^2 > c^2,\ a^2 + c^2 > b^2,\ b^2 + c^2 > a^2.$$

VII. Die Combination $R^1R^2C{=}C{=}CR^1R^2$ kann wie oben unter V. angegeben ist construirt werden. Allein bei Rücksichtnahme auf die geometrischen Verhältnisse ergiebt sich, dass nur das mittlere Tetraëder ein reguläres ist.

Fig. 62.

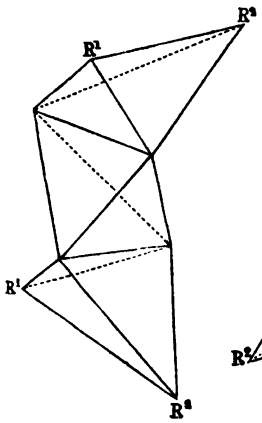
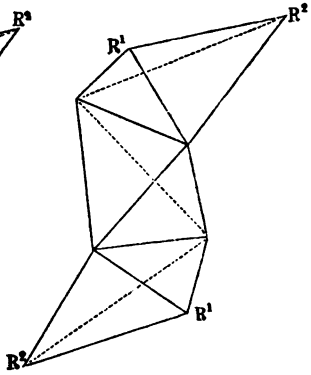



Fig. 63.




Die endständigen Tetraëder sind solche, welche der Combination $C(R^1)_2R^2R^3$ entsprechen, deren Netz durch Fig. 57 dargestellt ist. An ein reguläres Tetraëder werden also zwei der Fig. 57 entsprechende Tetraëder mit einer gleichen Kante angeheftet. Fig. 62 und 63 zeigen die entstehenden Modelle in perspectivischer Zeichnung. Die mit $R^1$ und $R^2$ bezeichneten Ecken bilden für sich die Eckpunkte zweier enantiomorpher rhombischer Sphenoïde, wie sie durch die Modelle 60 und 61 dargestellt sind.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

**Beiträge zur Geschichte der Chemie.**

Von

**Hermann Kopp.**

Mit einer Tafel. gr. 8. geh. Erstes, zweites und drittes Stück.
Preis zusammen 30 Mark.

---

**Anleitung**

zur

**quantitativen chemischen Analyse**

oder

die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet

von

**Dr. C. Remigius Fresenius,**

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

**Sechste stark vermehrte und verbesserte Auflage.**

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Erster Band. Preis 12 Mark.
Zweiter Band. Erste Lieferung. Preis 3 Mark.

---

**Anleitung**

zur

**qualitativen chemischen Analyse**

oder

die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet

von

**Dr. C. Remigius Fresenius,**

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

Mit einem Vorworte von Justus von Liebig.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel.

**Vierzehnte Auflage.**

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 9 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

# Neues Handwörterbuch der Chemie.

Auf Grundlage

des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie

und unter Mitwirkung von

Bunsen, Fittig, Fresenius, v. Gorup-Besanez, Hofmann, Kekulé, Kolbe, Kopp, Wichelhaus u. a. Gelehrten

bearbeitet und redigirt von

**Dr. Hermann v. Fehling,**

Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Royal-8. geh.

Der Umfang des Werkes ist auf sechs Bände berechnet, von welchen ein jeder in 10 bis 12 Lieferungen erscheinen wird.

Erschienen ist: Erster Band complet in dreizehn Lieferungen. Preis 31 Mark 20 Pf.

Zweiter Band. Erste bis neunte Lieferung. Preis à Lieferung 2 M. 40 Pf.

---

# Die Chemie

in ihrer Anwendung auf

# Agricultur und Physiologie.

Von

**Justus von Liebig.**

**Neunte Auflage.** Im Auftrage des Verfassers

herausgegeben von

***Dr. Ph. Zöller,***

K. K. Regierungsrath und ordentlicher Professor der Chemie an der K. K. Hochschule für Bodencultur zu Wien.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Mark 60 Pf.

---

Die

# Constitution der natürlichen Silicate

auf

Grundlage ihrer geologischen Beziehungen

nach den

neueren Ansichten der Chemie.

Von

**Dr. K. Haushofer,**

Professor am Polytechnicum zu München.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 4 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

**System**
der
**deductiven und inductiven**
**Logik.**
Eine Darlegung der Principien wissenschaftlicher Forschung, insbesondere der Naturforschung.
Von
**John Stuart Mill.**
In's Deutsche übertragen
von
**J. Schiel.**
*„Vierte deutsche,*
nach der achten des Originals erweiterte Auflage.
In zwei Theilen.
gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis zus. 18 Mark.

---

**Ueber die chemische Constitution**
der
**organischen Kohlenwasserstoffe.**
Vortrag nebst Eröffnungsrede, gehalten bei Einweihung des neuen chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig am 16. Novbr. 1868
von
**Dr. Hermann Kolbe,**
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.
gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 80 Pf.

---

**Anleitung zum Experimentiren**
bei
Vorlesungen
über
**Anorganische Chemie.**
Zum
Gebrauch an Universitäten und technischen Hochschulen, sowie beim Unterricht an höheren Lehranstalten.
Von
**Dr. Karl Heumann,**
Privatdocent und Assistent der Chemie am Polytechnikum zu Darmstadt.
Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.
Erste Lieferung. Preis 4 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

**Theorie**
der
**aromatischen Verbindungen.**
Von
**Dr. A. Ladenburg,**
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Kiel.
gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Mark.

---

**Das Naphtalin und seine Derivate**
in
Beziehung auf Technik und Wissenschaft
bearbeitet von
**M. Balló,**
Professor an der städtischen Oberrealschule in Pest.
gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Mark.

---

**Lehrbuch der chemischen Technologie,**
zum Unterricht und Selbststudium
von
**Dr. Friedrich Knapp,**
Professor der angewandten Chemie am Polytechnicum zu Braunschweig.
**Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage.**
In drei Bänden.
Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.
gr. 8. Fein Velinpapier. geh.
Erschienen ist: Erster Band. Erste Abtheilung. Preis 9 Mark.
Zweite Abtheilung (in 4 Lieferungen). Preis 12 Mark.
Zweiter Band. Erste Abtheilung. Erste Lieferung. Preis 4 Mark.
Zweite Lieferung. Preis 4 Mark.

---

**Tafeln**
zur
**Erläuterung der Typentheorie**
und der
Ableitung der typischen Formeln organischer Verbindungen
von den Typen.
Von
**Dr. E. F. v. Gorup-Besanez,**
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Erlangen.
**Mit erklärendem Text.**
gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Mark 50 Pf.

---

GAYLORD BROS. Inc.
Syracuse, N. Y.
Stockton, Calif.

RETURN TO the circulation desk of any
University of California Library
or to the
NORTHERN REGIONAL LIBRARY FACILITY
Bldg. 400, Richmond Field Station
University of California
Richmond, CA 94804-4698

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
2-month loans may be renewed by calling
(415) 642-6233
1-year loans may be recharged by bringing books
to NRLF
Renewals and recharges may be made 4 days
prior to due date

DUE AS STAMPED BELOW

OCT 0 9 1990

JAN 0 4 1990

Santa Cruz Jitney